PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 23 — 1. Dezember 1931 — Redaktionsschluß für Nr. 1 am 14. Dezember 1931. — 32. Jahrgang

INHALT:

Vorträge u. Diskussionen des VII. Deutschen Physikertages in Bad Elster, vom 13.—18. September 1931:

R. Suhrmann, Neue Beobachtungen über Feld- und Photoeffekte an äußeren Grenzflächen. S. 929.

H. Straubel, Direkte Kristallsteuerung für ultrakurze Wellen. S. 937.

E. Guth u. Th. Sexl, Zur Theorie des Zusammenstoßes von α-Teilchen mit leichten Kernen. S. 941.

W. Ende, Über Gaskonzentration von Elektronenstrahlen. S. 942.

A. Nikuradse, Sättigungsstrom und Vorgänge an den Elektroden in dielektrischen Flüssigkeiten. S. 945.

H. Krefft, Neue Beobachtungen an der Lichtemission von Metalldämpfen bei Anregung in der positiven Säule. S. 948.

Originalmitteilungen:

F. Hehlgans, Beiträge zur Physik der Nitrobenzolkerrzelle. III. S. 951.

H. Hammerschmid und E. Lange, Über die elektrolytische Lösungstension und die notwendige Mitberücksichtigung des Galvanipotentials Metall/Metall in der galvanischen Kette. S. 958.

Besprechungen:

G. Ribaud, Traité de Pyrometrie Optique. Bd. V. S. 964.

R. Dreyfuß, La Téléphonie. S. 965.

G. Grube, Grundzüge der theoretischen und angewandten Elektrochemie. S. 965.

A. S. Eddington, Étoiles et Atomes. S. 965.

K. Schütt, Einführung in die Physik des Fliegens. S. 965.

K. Sutter, Untersuchungen über den Luftwiderstand. S. 965.

F. Emde, A. M. Legendres Tafeln der elliptischen Normalintegrale. S. 966.

Fr. Schilling, Projektive und nichteuklidische Geometrie. Bd. I und II. S. 966.

J. Kepler in seinen Briefen. S. 966.

Spannungen zwischen den Aufgaben und Zielen des Hochschulunterrichts und des Unterrichts an den höheren Schulen in der Mathematik und in den Naturwissenschaften. S. 966.

L. L. Whyte, Archimedes or the Future of Physics. S. 967.

R. P. Hardie and R. K. Gaye, The Works of Aristotle: Physica. S. 967.

H. Bergmann, Der Kampf um das Kausalgesetz in der jüngsten Physik. S. 967.

J. van Ebbenhorst-Tengbergen und L. E. W. van Albada, Röntgenstereoskopie, ihr Wert und ihre Verwertung. S. 967.

A. Landé, Vorlesungen über Wellenmechanik. S. 967.

Chr. Huygens, 1629-14. April-1929. S. 968.

Berichtigung. S. 968.

Personalien. S. 968.

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN DES VII. DEUTSCHEN PHYSIKERTAGES IN BAD ELSTER, VOM 13.—18. SEPTEMBER 1931.

R. Suhrmann (Breslau), Neue Beobachtungen über Feld- und Photoeffekte an äußeren Grenzflächen.

In neuerer Zeit verwendet die Technik für die Photozellenherstellung als lichtempfindliche äußere Grenzflächen fast ausschließlich sog. „Monoschichten", die aus Alkalimetall bestehen, das in sehr feiner Verteilung auf einer metallisch leitenden Unterlage niedergeschlagen ist. Derartige Oberflächen weisen im allgemeinen eine viel größere Elektronenausbeute auf als die kompakten Metalle und zeichnen sich durch eine Reihe bemerkenswerter physikalischer Erscheinungen aus, die auf ihren besonderen physikalischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften beruhen. Ihr Studium hat unsere Einsicht in die Natur des äußeren lichtelektrischen Effektes wesentlich gefördert. Über neuere Ergebnisse von Untersuchungen an Monoschichten will ich im folgenden kurz berichten.

Die dünnen Alkalimetallschichten zeigen ein eigenartiges, von der Schichtdicke abhängiges Verhalten in ihrer spektralen Empfindlichkeitsverteilung und bei der Einwirkung äußerer Felder auf die Menge der von ihnen emittierten Elektronen. Beide Eigenschaften sollen nacheinander behandelt werden.

Um die Abhängigkeit der spektralen Empfindlichkeit von der Schichtdicke verstehen zu können, gehen wir von der Deutung des spektralen selektiven Maximums aus[1]), das bekanntlich besonders schön durch eine Glimmentladung in Wasserstoff über einer Kaliumoberfläche erhalten wird, wie man aus Fig. 1 erkennt. Durch die

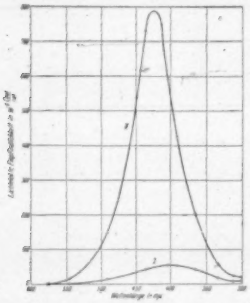


Fig. 1. Spektrale Empfindlichkeitskurven.
I. Kalium frisch eindestilliert.
II. Nach Glimmentladung in Wasserstoff.

Glimmentladung stieg die Empfindlichkeit im selektiven Gebiet bei einem solchen Versuch von etwa $50 \cdot 10^{-5}$ $\frac{\text{Coul}}{\text{cal}}$ auf $800 \cdot 10^{-5}$ $\frac{\text{Coul}}{\text{cal}}$ an. Elster und Geitel[2]) deuteten diese mit einer Verfärbung der Kaliumoberfläche verbundene Erscheinung durch die Bildung von Kalium- bzw. Natriumhydrid, in dem fein verteiltes Alkalimetall suspendiert ist. In ähnlicher Weise stellen sich Gudden und Pohl[3]) das Zustandekommen des spektralen Maximums vor. Gestützt wird diese Ansicht durch Elektronenbeugungsversuche von W. Kluge und E. Rupp[4]), die feststellten, daß die an hydriertem Kalium beobachteten Beugungsmaxima teils dem Kalium, teils dem Kaliumhydrid zugeordnet werden können.

Auf Grund von Versuchen, die ich mit meinen Mitarbeitern in den letzten Jahren durchführte, vermochten wir diese Ansicht noch etwas genauer zu präzisieren und zu verallgemeinern. Unsere Versuche führten zu der Hypothese, daß spektrale Selektivität stets dann zu beobachten ist, wenn äußerst fein verteiltes Alkalimetall durch eine Zwischenschicht, die das Alkalimetall in irgendeiner Weise locker zu binden vermag, von einer metallisch leitenden Unterlage getrennt ist, wie Fig. 2 schematisch zeigt. Die Schichtdicke der Zwischensubstanz muß so gering sein, daß sie den Elektronen ohne weiteres den Durchtritt gestattet. Die leitende Unterlage braucht nicht Alkalimetall zu sein, sie kann auch aus Platin

Fig. 2. Schematischer Aufbau einer selektiv empfindlichen Oberfläche.

oder Silber bestehen. Zwei der Versuche, die diese Hypothese stützen, will ich kurz schildern[1]).

In eine an der Hochvakuumapparatur befindliche Photozelle wurde Kalium in größerer Menge auf die Glaswandung destilliert, so daß es eine kompakte Schicht bildete. Es besaß eine schwach selektive spektrale Empfindlichkeitskurve, wie man aus Fig. 3 (Kurve I) ersieht. Nach unserer Hypothese mußte sich also auf der Kaliumoberfläche noch fein verteiltes Kaliummetall befinden, das durch Spuren einer Kalium schwach bindenden Verunreinigung von dem kompakten Metall getrennt war. Brachte man nun auf die Oberfläche geringe Spuren einer Substanz auf, die mit Kalium schwach zu reagieren vermag, so sollten sich zunächst die abgetrennten Atome

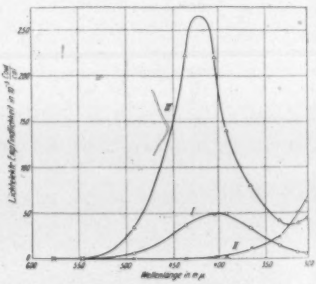


Fig. 3. Spektrale Empfindlichkeitskurven:
I. Kalium frisch eindestilliert.
II. Naphthalin in dünner Schicht aufgedampft.
III. Kalium in dünner Schicht nachdestilliert.

mit der Substanz verbinden und die Empfindlichkeitskurve normal werden. Wie Fig. 3 (Kurve II) zeigt, trat dies in der Tat ein, wenn wir eine geringe Menge Naphthalin in die Zelle eindampften. Weiteres Einbringen von Naphthalindampf ließ die Empfindlichkeitskurve dauernd absinken, denn mit zunehmender Dicke der Naphthalin-

1) Vgl. hierzu R. Suhrmann, Zeitschr. f. wiss. Photogr. **30**, 161, 1931.
2) Physik. Zeitschr. **11**, 257, 1910.
3) Zeitschr. f. Phys. **34**, 245, 1925.
4) Physik. Zeitschr. **32**, 163, 1931.

1) R. Suhrmann, Physik. Zeitschr. **32**, 216, 1931; Zeitschr. f. Elektrochem. **37**, 678, 1931.

Kaliumverbindung wurde der Elektronendurchtritt mehr und mehr erschwert. Destillierte man jetzt eine Spur Kaliumdampf auf die Kalium-Naphtalinverbindung auf, so bildete sich ein kräftiges selektives Maximum aus (Kurve III in Fig. 3). Das auf der Alkaliverbindung sitzende fein verteilte Kalium ist also für das Auftreten des Maximums maßgebend.

Als Gegenversuch dampften wir auf frisch eindestilliertes Kalium eine Spur sorgfältig von ungesättigten Verbindungen und Fettsäuren befreites Paraffin auf, das sich mit Kalium nicht verbindet. Fig. 4 zeigt, daß die Empfindlichkeit

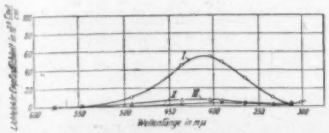


Fig. 4. Spektrale Empfindlichkeitskurven:
I. Kalium frisch eindestilliert.
II. Paraffin in dünner Schicht aufgedampft.
III. Kalium in dünner Schicht nachdestilliert.

jetzt im ganzen Spektralbereich absinkt, und daß beim Nachdestillieren von Kalium kein ausgeprägtes spektrales Maximum erscheint. Die Möglichkeit einer Bindung des obenauf sitzenden, fein verteilten Alkalimetalls ist also eine notwendige Bedingung für das Auftreten des Maximums; ohne Bindung läßt sich die atomare Verteilung offenbar nicht aufrecht erhalten.

Ich erwähnte bereits, daß die leitende Unterlage der Zwischenschicht und des fein verteilten Kaliums nicht unbedingt wieder ein Alkalimetall zu sein braucht, daß also z. B. auch Platin oder Silber als Träger dienen kann. Wir haben dann eine „Monoschicht" vor uns, die

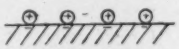


Fig. 5. Schematische Darstellung der Ausbildung einer Doppelschicht durch adsorbierte Alkalimetallatome.

sich unmittelbar auf dem Trägermetall befindet und diesem also eine um mehrere Zehnerpotenzen größere lichtelektrische Empfindlichkeit zu verleihen vermag, als der reinen Oberfläche des Trägermetalls zukommt. Bereits Elster und Geitel[1]) beobachteten die hohe lichtelektrische Elektronenemission eines Platindrahtes, der als Anode in einer Kaliumzelle angebracht war. Das Verdienst der ersten systematischen Untersuchung dieser Erscheinung gebührt H. E. Ives[2]),

1) Geitel, Ann. d. Phys. **67**, 420, 1922.
2) H. E. Ives, Astrophys. Journ. **60**, 209, 1924; **64**, 128, 1926.

der allerdings seine Versuche nur auf das sichtbare Spektralgebiet beschränkte, weshalb wesentliche, später aufgefundene[1]) Eigenschaften der dünnen Schichten bei seinen Untersuchungen nicht so klar hervortraten, wie dies bei einer Ausdehnung der Messungen auf das ultraviolette Spektralgebiet der Fall gewesen wäre.

Bringen wir auf einen Platinspiegel Kaliumatome auf, so zieht die Platinoberfläche infolge ihrer Elektronenaffinität die Valenzelektronen des Alkalis an und polarisiert somit die auf ihr sitzenden Atome. Es bildet sich also eine Doppelschicht aus (Fig. 5), welche die Elektronenaustrittsarbeit des Platins erniedrigt, da sich ihre positive Belegung außen befindet. Wir können auch sagen: Die Elektronenaffinität der Platinoberfläche vermindert sich, da sie zum Teil durch die Valenzelektronen der Kaliumatome abgesättigt wird. Dieser Effekt ist von der Glühelektronenemission her bekannt; er bewirkt, daß die Emission thorierter Wolframdrähte wesentlich höher ist, als die reinen Wolframs oder kompakten Thoriums[2]). Lichtelektrisch ruft er eine

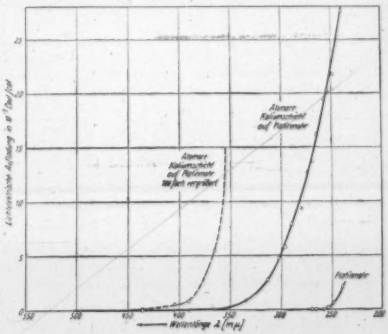


Fig. 6. Verschiebung der spektralen Empfindlichkeitskurve durch adsorbierte Kaliumatome.

Verschiebung der normalen Empfindlichkeitskurve des Trägermetalls nach langen Wellen hervor, wie Fig. 6 zeigt, in der die

1) R. Suhrmann, D. R. P., Anmeldung: Januar 1927; R. Suhrmann und H. Theissing, Zeitschr. f. Phys. **52**, 453, 1928; **55**, 701, 1929; Weitere Arbeiten über dünne Schichten: H. E. Ives, A. R. Olpin und A. L. Johnsrud, Phys. Rev. **31**, 1127, 1928; N. R. Campbell, Phil. Mag. (7), **6**, 633, 1928, H. E. Ives und A. L. Johnsrud, Journ. Opt. Soc. Amer. **15**, 374, 1927; H. E. Ives und A. R. Olpin, Phys. Rev. **34**, 117, 1929; H. E. Ives und H. B. Briggs, Phys. Rev. **35**, 669, 1930; A. R. Olpin, Phys. Rev. **35**, 670, 1930.
2) Vgl. hierzu W. Schottky und H. Rothe, im Handb. d. Experimentalphysik, Bd. **13**, Teil 2, S. 160 ff.

Empfindlichkeitskurve einer mit Kaliumatomen besetzten Platinmohroberfläche und die des unbesetzten Platinmohrs eingetragen sind[1]).

Erhöhen wir die Besetzungsdichte des Platinspiegels mit Kaliumatomen, so erniedrigt sich die Austrittsarbeit bis zu einem kleinsten Wert, der bei monoatomarer Besetzung erreicht ist, wie

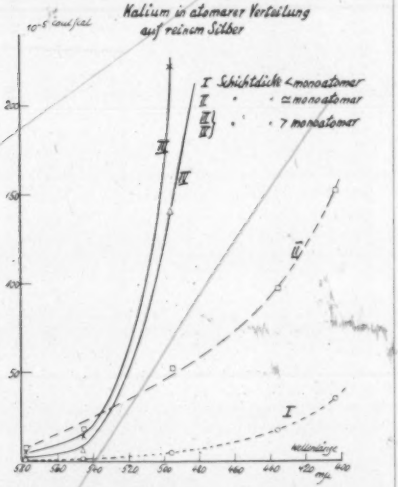


Fig. 7. Spektrale Empfindlichkeitskurven; langwellige Grenze bei verschiedener Schichtdicke.

glühelektrische Untersuchungen ergeben haben. Entsprechend schiebt sich die lichtelektrische Empfindlichkeitskurve bis zu einer längsten Welle vor und geht bei weiterem Aufdampfen von Kalium wieder zurück.

Je stärker die Polarisation der adsorbierten Kaliumatome, desto größer ist die Verminderung der Austrittsarbeit. Fig. 7 zeigt z. B. die Empfindlichkeitskurven im Sichtbaren von Kaliummonoschichten auf einem durch Verdampfung hergestellten Silberspiegel[2]). Wie man sieht, beträgt die Ausbeute bei der am weitesten vorgeschobenen Kurve, also bei monoatomarer Schicht, in der Gegend von 600 mμ $8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Coul}}{\text{cal}}$. In Fig. 8 sind nun die entsprechenden Kurven für Kaliummonoschichten auf schwach oxydiertem Silber aufgetragen[2]). Die der monoatomaren Bedeckung entsprechende Kurve ist jetzt wesentlich weiter vorgeschoben, die Ausbeute bei 600 mμ beträgt $40 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Coul}}{\text{cal}}$.

Verfolgen wir die Empfindlichkeitskurven bis ins Ultraviolett, so bemerken wir, daß sich gleichzeitig mit dem Zurückgehen der langwelligen Grenze ein steiles spektrales Maximum erhebt, vorausgesetzt, daß die oben als notwendig erkannten Bedingungen erfüllt sind, was zumeist der Fall ist; denn auf Metalloberflächen befinden sich fast stets Gashäute, Wasserstoff- oder Sauerstoffatome[1]), welche die aufgedampften Alkaliatome mehr oder weniger fest

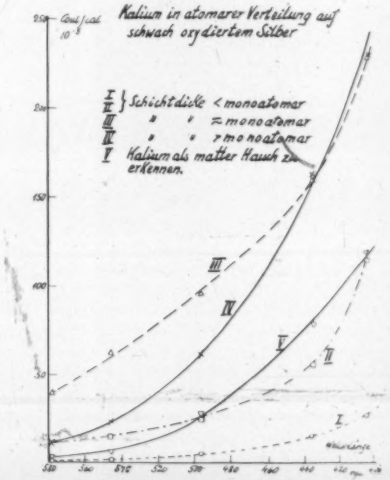


Fig. 8. Spektrale Empfindlichkeitskurven; langwellige Grenze bei verschiedener Schichtdicke.

zu binden vermögen, so daß die nachfolgenden Atome von der Unterlage getrennt sind.

Die Verschiebung der langwelligen Grenze und das Entstehen des selektiven Maximums ist aus Fig. 9 zu ersehen[2]). Wir erkennen, daß sich die Höhe des Maximums mit zunehmender Menge des aufgedampften Kaliums vermindert (Kurve IV), da die trennende Wirkung der Zwischenschicht immer mehr zurücktritt gegenüber den zwischen den aufgedampften Kaliumatomen bestehenden Kräften, die der atomaren Verteilung entgegenwirken. Bei eben sichtbaren Kalium-

1) R. Suhrmann und H. Theissing l. c.
2) Nach Versuchen, die unter Leitung des Vortragenden von A. Schallamach ausgeführt wurden.

1) Nach neueren Untersuchungen von Kobosew und Anochin (Zeitschr. f. phys. Chem. (B), **13**, 18, 1931) können sogar Wasserstoff- und Sauerstoffatome gleichzeitig auf einer Metalloberfläche adsorbiert sein.
2) R. Suhrmann und H. Theissing l. c.

schichten ist schließlich nur noch eine relativ geringe Selektivität vorhanden (Kurve V), die von den obenauf sitzenden Verunreinigungen des

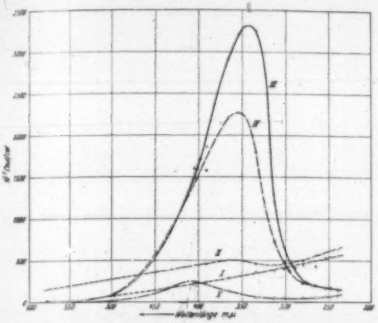


Fig. 9. Spektrale Empfindlichkeitsverteilung dünner, unsichtbarer Kaliumhäute auf einem Platinspiegel; I. Schichtdicke < monoatomar; II. Schichtdicke ≈ monoatomar; III. IV. V. Schichtdicke > monoatomar; bei IV Schichtdicke größer als bei III.; bei V. ist Kaliumschicht soeben als matter Hauch zu erkennen.

Kaliums herrührt, auf denen sich wieder wenige abgetrennte Kaliumatome befinden.

Dient ein Metallspiegel als Unterlage der Monoschichten, so beobachtet man gleichzeitig mit dem Erscheinen des spektralen Maximums das Auftreten eines kräftigen Polarisationseffektes[1]), wie er von Elster u. Geitel und

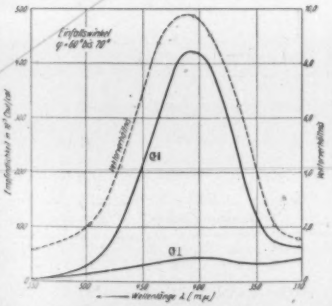


Fig. 10. Spektrale Empfindlichkeit einer dünnen Kaliumschicht auf einem Platinspiegel bei Bestrahlung mit polarisiertem Licht unter schrägem Einfall; Schichtdicke > monoatomar (soeben als matter Hauch zu erkennen).

Pohl u. Pringsheim an flüssigen Kaliumnatriumlegierungen gefunden wurde. Auch hier

1) H. E. Ives l. c.

ist das spektrale Maximum der Elektronenmenge pro cal einfallenden Lichtes für $\mathfrak{E}\,||$ der Einfallsebene bei schrägem Einfall mit dem spektralen Maximum des Vektorverhältnisses (Elektronenmenge pro cal für $\mathfrak{E}\,||$, dividiert durch Elektronenmenge pro cal für $\mathfrak{E}\perp$) gekoppelt, wie Fig. 10 zeigt[1]). Solange die Empfindlichkeitskurve bei Schichtdicken ≦ monoatomar normal ansteigt, ist auch das Vektorverhältnis das normale (Fig. 11); sobald jedoch bei Schichtdicken > monoatomar das spektrale Maximum erscheint, weist auch das Vektorverhältnis ein spektrales Maximum auf. Das spektrale selektive Maximum ist also auch bei Monoschichten an

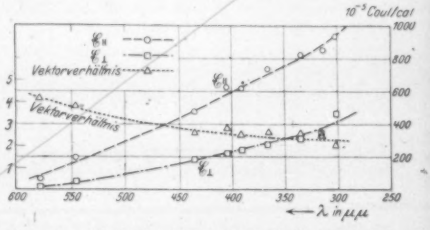


Fig. 11. Spektrale Empfindlichkeit eines Platinspiegels, bedeckt mit Kalium in atomarer Verteilung bei Bestrahlung mit polarisiertem Licht unter schrägem Einfall; Schichtdicke < monoatomar.

den elektrischen Vektor parallel zur Einfallsebene, d. h. senkrecht zur Metalloberfläche, geknüpft.

Wodurch kommt nun das Maximum zustande; handelt es sich dabei um ein Resonanzphänomen der Kaliumatome oder um selektive Lichtabsorption, eine Deutung, die wohl zuerst von Pohl und Gudden vorgeschlagen worden ist[2])? Man vermag diese Frage zu klären, wenn man die Lichtabsorption dünner Kaliumhäute mit spektral zerlegtem und polarisiertem Licht mißt. Dies ist kürzlich Fleischmann gelungen[3]), der Kaliumhäute auf Quarzplatten niederschlug und feststellte, daß die Lichtabsorption für $\mathfrak{E}\,||$ den gleichen Verlauf aufweist, wie die von Suhrmann und Theissing gefundenen Ausbeutekurven von Kaliumhäuten auf einem Platinspiegel. Der mit der normalen Kurve verbundene Vektor $\mathfrak{E}\perp$ wird von solchen Häuten nicht absorbiert, der Verlauf der normalen Kurve ist also durch die optischen Eigenschaften der Unterlage bedingt. In der Tat fand

1) R. Suhrmann und H. Theissing l. c.
2) R. Pohl, Naturw. **14**, 214, 1926.
3) Wie dem Vortragenden von Herrn Fleischmann freundlichst mitgeteilt wurde (siehe auch Naturw. **19**, 1931, im Druck).

Ives schon früher, daß sich die mit $\mathfrak{E}\perp$ erhaltenen Kurven in der Reihenfolge der Reflexionsvermögen der verschiedenen benutzten Unterlagemetalle anordnen, während die Ausbeute für $\mathfrak{E}\parallel$ vom Reflexionsvermögen des Spiegels unabhängig ist. Merkwürdigerweise ist die (normale) Elektronenemission der selektiv empfindlichen Schicht für $\mathfrak{E}\perp$ bei einer bestimmten Wellenlänge um so höher, je besser das betreffende Metall reflektiert, also je weniger Licht von ihm absorbiert wird. Man sollte gerade das Gegenteil erwarten. Auch in diesem Fall scheint also die zur Elektronenemission führende Lichtabsorption in der aufgedampften Schicht zu erfolgen, aber erst, nachdem das linear polarisierte Licht am Trägermetall reflektiert und dabei sein Polarisationszustand geändert wurde.

Da die Lichtabsorptionskurve der Kaliumhaut für $\mathfrak{E}\parallel$ den gleichen Verlauf zeigt wie die spektrale Empfindlichkeitskurve, würde die wahre Elektronenausbeute, d. h. die Ausbeute bezogen auf die von der Kaliumhaut absorbierte Lichtenergie, kein spektrales Maximum aufweisen. Es ist also sehr wahrscheinlich, daß für sie das Quantenäquivalentgesetz gilt, und die wahre Ausbeute von langen nach kurzen Wellen hin allmählich abfällt. Für die Gültigkeit des Quantenäquivalentgesetzes sprechen auch die hohen scheinbaren Ausbeuten, die man an dünnen Alkalischichten gefunden hat. Wir erhielten an Kaliumhäuten auf einem Platinspiegel 5 Proz. des Äquivalents, bezogen auf auffallende Lichtenergie. Fleischer[1]) verwendete durchsichtige Goldfolien, die mit Kalium oder Zäsiumhäuten beschlagen waren, und beobachtete bereits 26 bzw. 10 Proz. des Quantenäquivalents, wenn er seine Werte auf die von der Kaliumhaut absorbierte Lichtenergie bezog.

Wir wenden uns nun der Besprechung der bei „Monoschichten" beobachteten Feldeffekte zu. Eine spiegelnde reine Metallkugel von etwa 2 cm Durchmesser sei als Kathode in der Mitte einer kugelförmigen Photozelle von etwa 20 cm Durchmesser angebracht, deren Innenwandung mit einem als Anode dienenden Metallbeschlag versehen ist. Für den Lichteintritt ist ein mit einem Quarzfenster versehener Tubus angebracht. Wir können dann die Stromspannungskurve bei Bestrahlung mit einer bestimmten Wellenlänge aufnehmen und erhalten zunächst den von der Energieverteilung herrührenden ansteigenden Ast, der, nachdem das Kontaktpotential erreicht ist, zur Sättigung umbiegt; die Stromspannungskurve verläuft, vom Kontaktpotential an, der Voltabszisse parallel.

Ganz anders ist das Verhalten der Stromspannungskurve, wenn sich auf der zentralen kugelförmigen Kathode Alkalimetallhäute befinden. Wir werden im folgenden sehen, daß in

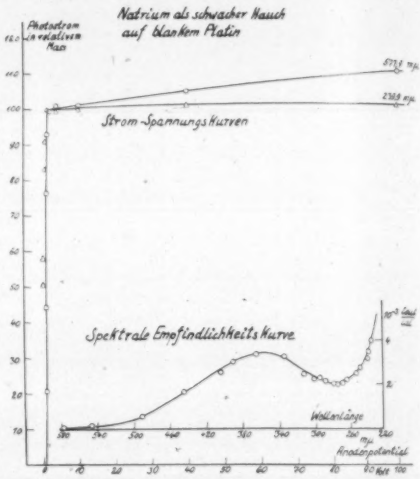


Fig. 12. Spektrale Empfindlichkeit und Strom-Spannungskurven einer dünnen Natriumschicht auf blankem Platin; Schichtdicke > monoatomar (als schwacher Hauch zu erkennen).

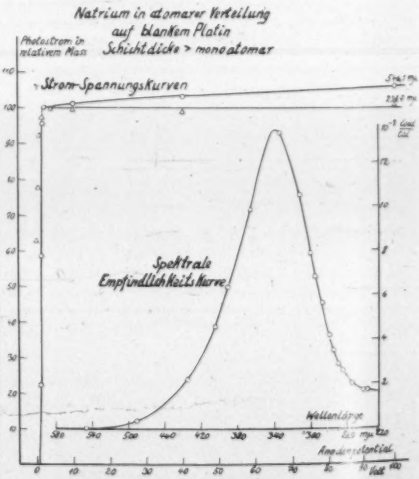


Fig. 13. Spektrale Empfindlichkeit und Strom-Spannungskurven einer dünnen Natriumschicht auf blankem Platin; Schichtdicke > monoatomar (unsichtbar).

1) Physik. Zeitschr. **32**, 217, 1931.

diesem Falle, je nach der Beschaffenheit der Schicht, zwei Effekte auftreten[1]), welche die Stromspannungskurve auch in dem sonst horizontal verlaufenden Teil noch ansteigen lassen[2]). Bei dem ersten Effekt erstreckt sich der Anstieg bis zu beliebig hohen Potentialen, soweit wir ihn verfolgt haben, und ist von der Wellenlänge des die Elektronen auslösenden Lichtes abhängig; wir wollen ihn den äußeren Feldeffekt nennen. Der zweite Effekt verschiebt den Sättigungspunkt bis maximal etwa 20 Volt, nach unseren Beobachtungen, und ist von der Wellenlänge unabhängig; da er durch von vornherein vorhandene Oberflächenfelder hervorgerufen sein muß, bezeichnen wir ihn als inneren Feldeffekt.

Den äußeren Feldeffekt beobachtet man an Alkalischichten, die als matter Hauch auf

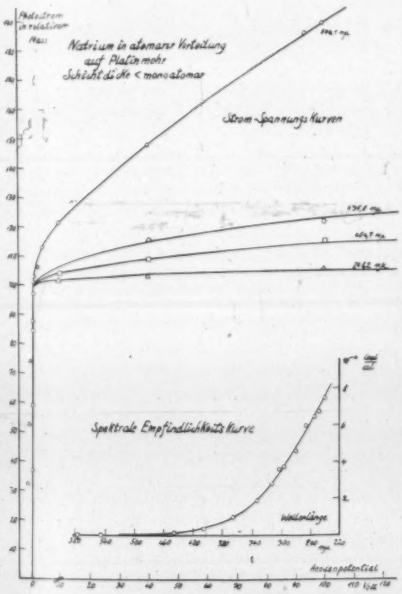


Fig. 14. Spektrale Empfindlichkeit und Strom-Spannungskurven (bei Bestrahlung mit verschiedener Wellenlänge) von Platinmohr, bedeckt mit Natrium in atomarer Verteilung; Schichtdicke < monoatomar.

blanken Trägermetallen soeben zu erkennen sind (Fig. 12). Er tritt auch bei selektiv empfindlichen, noch unsichtbaren Häuten auf (Fig. 13). Wie man aus Fig. 12 und 13 ersieht[1]), ist der Anstieg bei Bestrahlung mit langwelligem Licht besonders deutlich; er betrifft also die langsamen Elektronen, welche die Metalloberfläche ohne äußeres Feld nicht verlassen können.

Bezeichnenderweise war der äußere Feldeffekt nicht zu beobachten, wenn sich auf der

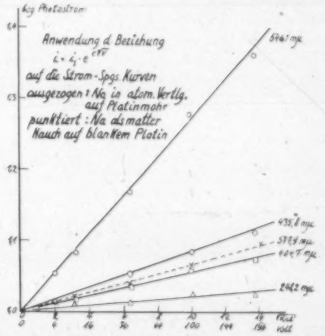


Fig. 15. Anwendung der Schottkyschen Beziehung für das Eingreifen des äußeren Feldes in die Bild- und Atomkraftsphäre auf die Strom-Spannungskurven der Fig. 14.

blanken Platinoberfläche nur so wenige Natriumatome befanden, daß die Empfindlichkeitskurve normal anstieg (Abb. 16). Hieraus schlossen wir, daß es sich beim äußeren Feldeffekt um einen Eingriff des äußeren Feldes in die Oberfläche handelt und daß er durch die Erzeugung hoher Potentialgradienten an kleinen Unebenheiten der Oberfläche zustande kommt. Diese Hypothese ließ sich in der Weise prüfen, daß man die Zahl der Unebenheiten künstlich vergrößerte, indem man Platinmohr als Trägermetall benutzte. In der Tat zeigte bereits Platinmohr allein den Effekt, der außerordentlich deutlich hervortrat, wenn einige Kaliumatome auf eine solche Oberfläche gebracht wurden. In Fig. 14 sind die bei Bestrahlung einer normal empfindlichen derartigen Oberfläche erhaltenen Stromspannungskurven eingetragen.

Auch quantitativ bestätigte sich unsere Vermutung, denn die Kurven in Fig. 14 lassen sich recht gut durch die Beziehung

$$i = i_s \cdot e^{c\sqrt{V}}$$

darstellen, die von Schottky für das Eingreifen des äußeren Feldes in die Bild- und Atomkraft-

1) R. Suhrmann, H. Theissing u. G. Barth, Zeitschr. f. Phys. im Druck.
2) R. Suhrmann, Naturw. **16**, 336, 1928.

1) Die Stromspannungskurven für verschiedene Wellenlängen sind durchweg auf einen bestimmten Sättigungswert bezogen.

sphäre abgeleitet wurde. In ihr bedeutet i den Photostrom bei dem Anodenpotential V (unter Berücksichtigung des Kontaktpotentials), i_s den Sättigungsstrom bei $V = 0$ und c eine Konstante, die mit der Wellenlänge des auslösenden Lichtes zunehmen muß.

Gilt die Schottkysche Beziehung, so muß $\log i$ gegen $\sqrt{V}$ aufgetragen, eine Gerade ergeben, und wie man aus Fig. 15 ersieht, ist dies für alle Wellenlängen der Fall. Je kürzer die Wellenlänge, desto weniger ist die Gerade geneigt.

Da der äußere Feldeffekt durch Unebenheiten begünstigt wird, muß er bei blankem Trägermaterial, wenigen Alkaliatomen und Anwendung nicht zu hohen Anodenpotentials verschwinden. Aus Fig. 16 erkennt man, daß dies durchaus zutrifft. Die Stromspannungskurven verlaufen jetzt für kurz- und langwelliges Licht horizontal.

Aber nun tritt der innere Feldeffekt bereits schwach auf. Der Sättigungswert wird in

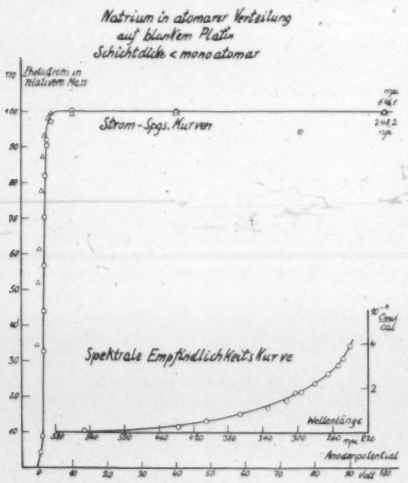


Fig. 16. Spektrale Empfindlichkeit und Strom-Spannungskurven von blankem Platin, bedeckt mit Natrium in atomarer Verteilung; Schichtdicke < monoatomar.

Fig. 16 erst bei dem relativ hohen Anodenpotential von 5 Volt erreicht. Je mehr Natriumatome auf die blanke Platinoberfläche gebracht werden, zu desto höheren Potentialen verschiebt sich der Sättigungspunkt. Bei einer fast monoatomaren Alkalischicht liegt er in der Gegend von 20 Volt, wie Fig. 17 zeigt. Man erkennt, daß der gebogene Teil der Kurve für $\lambda = 578\ \mathrm{m}\mu$ und für $\lambda = 240\ \mathrm{m}\mu$ zusammenfällt, also unabhängig von der Wellenlänge ist. Es hat den Anschein, als ob die Kathode jetzt um 20 Volt elektropositiver als die Anode ist. Sobald die monoatomare Schicht durch weitere Atome zugedeckt wird, verschwindet der innere Feldeffekt

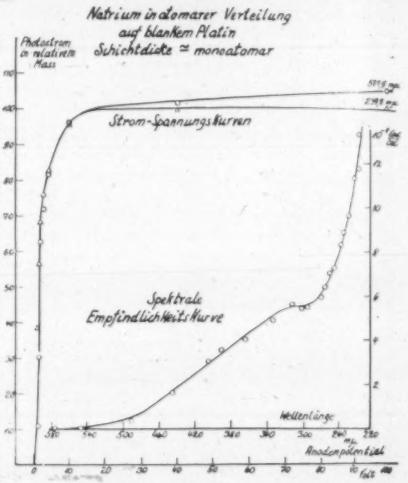


Fig. 17. Spektrale Empfindlichkeit und Strom-Spannungskurven von blankem Platin, bedeckt mit Natrium in atomarer Verteilung; Schichtdicke > monoatomar.

wieder vollständig; denn die an der selektiven Natriumhaut gemessene Stromspannungskurve biegt für kurze Wellen bereits bei 1,8 Volt scharf um (Fig. 13).

Wie ist nun das Auftreten derartiger Oberflächenfelder zu erklären? Die von Richardson eingeführte und von Gudden vertretene Ansicht, daß Stellen verschiedener Austrittsarbeit Feldeffekte hervorrufen können, scheint mir für den vorliegenden Fall nicht zur Erklärung zu genügen, denn dann müßte der Effekt bei weniger dichter Besetzung mit Natriumatomen stärker auftreten, weil die Verschiedenheit der Austrittsarbeit benachbarter Stellen bei schwacher Besetzung der Oberfläche naturgemäß größer ist als bei stärkerer Besetzung. Man kann den inneren Feldeffekt vielleicht durch die Wirkung der Doppelschicht an der Oberfläche erklären. I. A. Becker[1]) berechnet, daß ein monoatomarer Belag von Bariumionen die Oberfläche des Trägermetalls um 29 Volt elektropositiver machen

1) Bell Telephone Laboratories, Reprint B. 412, 1929.

würde. Dies ist der Größenordnung nach der Betrag, um den der Sättigungspunkt unserer mit einer nahezu monoatomaren Natriumschicht bedeckten Platinkathode verschoben ist.

Ich bin damit am Ende meiner Ausführungen angelangt und möchte das Ergebnis noch einmal kurz dahin zusammenfassen, daß die Untersuchungen an Monoschichten eine Deutung des selektiven Effektes gegeben und bemerkenswerte Feldeinflüsse an Elektronen emittierenden Oberflächen aufgedeckt und einer Deutung nahegebracht haben.

Harald Straubel (Jena), Direkte Kristallsteuerung für ultrakurze Wellen[1]).

Zur Stabilisierung der Senderfrequenz für die Zwecke der drahtlosen Nachrichtentechnik werden heute fast ausschließlich Quarzoszillatoren verwendet. Ihr Hauptanwendungsgebiet liegt in dem Wellenbereich von 100 bis 1000 Metern. Die Benutzung der kürzeren Wellen, unter 100 Metern, erfordert aber mit abnehmender Wellenlänge eine immer genauere Stabilisierung. Ganz besonders muß diese Forderung erhoben werden für die Anwendung der ultrakurzen Wellen. (Unter 10 m). Außerdem empfiehlt sich eine möglichst große Frequenzkonstanz schon aus der Notwendigkeit, auf einem gewissen Wellenbereich eine möglichst große Zahl von Sendern unterzubringen.

Die bisher angewendete, sehr einfache direkte Quarzsteuerung der Sender macht bei Wellen unter 40—50 m Schwierigkeiten, da die dünnen Oszillatoren Flatterschwingungen ausführen und sich auf mehreren, nahe benachbarten Frequenzen erregen. Diese Vielheit von Schwingungen tritt zwar schon bei längeren Wellen auf, kann aber hier durch eine geeignete Formgebung der Scheibe unterdrückt werden[2]). Für wesentlich kleinere Wellen als 40—50 m ist auch dieses Hilfsmittel nicht mehr restlos einwandfrei. Die kristallgesteuerten Kurzwellensender arbeiten ohne dieses Hilfsmittel heute meist mit Quarzen von 100 bis 200 m und einer Vervielfachungsanlage, d. h. man verwendet die im Schwingungskreis des Quarzoszillators auftretenden Oberschwingungen nach entsprechender Verstärkung[3]). Eine derartige Anlage wird für ultrakurze Wellen außerordentlich umfangreich und kompliziert. Denn die Oberwellen sind so schwach, daß nach jeder Verdopplungsstufe erst eine Verstärkung vorgenommen werden muß, ehe eine weitere Verdopplung folgen kann. Außerdem müssen die einzelnen Stufen

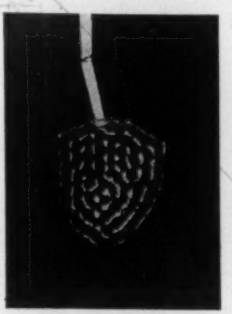


Fig. 1. Schwingung auf der Stirnfläche eines Turmalinkristalles. (Aufgestreuter Bärlappsamen).

sehr sorgfältig voneinander abgeschirmt und neutralisiert werden, um eine Modulierung der ausgestrahlten Frequenz durch die Steuer-Grundfrequenz zu verhindern.

Wenn es gelänge, Oszillatoren für eine direkte Steuerung solcher kurzer Wellen anzufertigen, würde damit eine außerordentliche Vereinfachung der Anlage erreicht werden.

Quarz scheidet aus den obengenannten Gründen für die direkte Kurzwellensteuerung aus. Der Verf. fand, daß ein Turmalinkristall wesentlich einheitlichere Schwingungen als Quarz ausführt. Es zeigte sich schon an einem rohen Kristall,

Fig. 2. Durch einen Reflektor erzeugte stehende Wellen.

bei dem nur Flächen senkrecht zur opt. Achse angeschliffen waren, daß bei einer Anregung der Längsschwingungen auf den Stirnflächen offenbar außerordentlich einheitliche Querschwingungen auftreten. Fig. 1: Man erkennt, daß die Knotenlinien auf der Stirnfläche der natürlichen Begrenzung des Kristalles folgen. Hält man über die Stirnfläche einen schräggestellten Reflektor, so kann man analog dem Wienerschen Versuch stehende Wellen nachweisen. Fig. 2. Senkrecht

---

1) Vorgetragen im Physikalischen Kolloquium Jena, am 7. Juli 1931, auf der Gauvereinstagung Niedersachen der deutschen physikalischen Gesellschaft in Göttingen, am 12. Juli 1931 und am Schluß der Physiker- und Mathematikertagung in Bad Elster am 18. September 1931.

2) H. Straubel, Zeitschr. f. Hochfrequenztechnik, 28, 19, 1931 und Physik. Zeitschr. **32**, 222 u. 586, 1931.

3) F. Gerth und W. Hahnemann, ENT **8**, 131, 1931.

zur Richtung der Längsschwingung bildet sich eine Knotenebene aus, wie sie bei Quarzoszillatoren nur durch eine besondere Orientierung zu erreichen ist[1]). Fig. 3. Die aus Dichte, Elastizitätsmodul und Länge des Oszillators berechnete

Fig. 3. Knotenlinie der Längsschwingung.

Frequenz der Längsschwingung stimmte mit der Eigenfrequenz auf wenige Promille überein, ein Beweis dafür, daß die Nebenschwingungen beim Turmalin einen erheblich geringeren Einfluß auf die Frequenz besitzen als beim Quarz.

Fig. 4 zeigt einen Turmalinkristall. Opt. Achse (z) und elektrische Erregung haben die gleiche Richtung[2]).

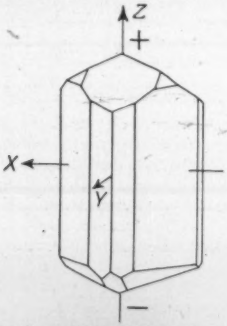


Fig. 4. Turmalinkristall.

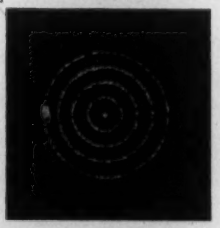


Fig. 5. Schwingung auf der Stirnfläche des Zylinders 132000 Hz.

1) H. Straubel, Physik. Zeitschr. **32**, 379, 1931.
2) W. Voigt, Lehrb. d. Kristallphys. 864, Leipzig 1910.

Besonders einfache Schwingungen zeigen sich an einem Kreiszylinder, nämlich konzentrische Ringe, deren Anzahl von dem Verhältnis Länge zu Durchmesser des Zylinders abhängt. Fig. 5. Ein absichtlich bewirkter Orientierungsfehler (Neigung zw. Zyl. Achse und opt. Achse) änderte die Schwingungsform nur wenig, da der

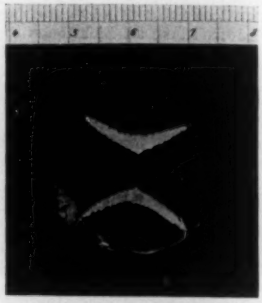


Fig. 6. Nebenschwingung 139000 Hz.

Turmalin bei Abweichungen von der Hauptachsenrichtung im Gegensatz zum Quarz[1]) seinen Elastizitätsmodul nur wenig ändert.

Die piezoelektrische Konstante des Turmalin beträgt in der benutzten Schwingungsrichtung $5{,}7 \cdot 10^{-2} \frac{\text{elstat. Lad. Einh.}}{\text{kg}}$, ist also etwa 10 Proz. kleiner als beim Quarz.

Wenn trotz der kleineren Konstanten und trotz der unregelmäßigen natürlichen Gestaltung bei diesem Kristall ein besonders leichtes Schwingen beobachtet wurde, so ist dies höchstwahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß bei ihm eine erheblich geringere Tendenz zu Nebenschwingungen vorhanden ist. In der Tat konnten an dem

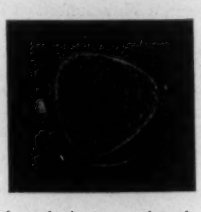


Fig. 7. Nebenschwingung, schwach angeregt, 158000 Hz.

Naturkristall nur wenige, symmetrische Nebenschwingungen festgestellt werden, deren Fre-

1) E. Giebe und A. Scheibe, Ann. d. Phys. [5] **9**, 93, 1931.

quenzen aber von der der Hauptschwingung weit entfernt waren. Fig. 6 zeigt eine solche Schwingung. Bei dem Kreiszylinder traten ebenfalls symmetrische Nebenschwingungen auf, die sich im Vergleich zur Hauptschwingung nur schwer

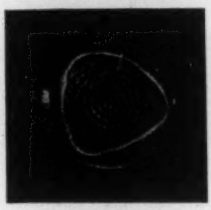


Fig. 8. Nebenschwingung, stärker angeregt, 158000 Hz.

anregen ließen, und sich mit stärkerer Anregung etwas änderten. Fig. 7 und 8 zeigen dieselbe Schwingung bei verschieden starker Anregung, Fig. 9 stellt eine weitere Schwingung dar.

Auf Grund dieser Resultate war anzunehmen, daß die Überlegenheit der Schwingungseigenschaften auch bei so dünnen Plättchen erhalten bleiben würde, wie sie für die direkte Steuerung von Ultrakurzwellensendern verwendet werden müßten. Ein weiterer Vorzug für die Erzeugung sehr hoher Frequenzen liegt in der hohen Schallfortpflanzungsgeschwindigkeit, bedingt durch den außerordentlich großen Elastizitätsmodul von $1{,}6 \cdot 10^6$ kg/cm² in der z-Richtung. Denn der

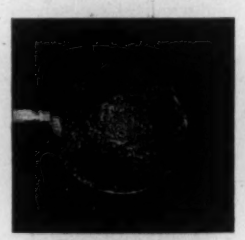


Fig. 9. Nebenschwingung, 142000 Hz.

Turmalin liefert hierdurch trotz seiner größeren Dichte (3,1) bei gleicher Dicke eine gegenüber Quarz etwa 35 Proz. höhere Frequenz (1 mm = 80 m Wellenlänge).

Eine Schaltung für die Erzeugung der Schwingungen zeigt Fig. 10, Fig. 11 gibt die praktische Ausführung eines 7 m 5-Watt-Senders wieder, an dem besonders der einfache Aufbau und das Fehlen sämtlicher sonst erforderlicher Abschirmmittel zu bemerken ist.

Gegen die Möglichkeit der Erzeugung solcher hochfrequenten mechanischen Schwingungen bestanden zunächst theoretische Bedenken. Die

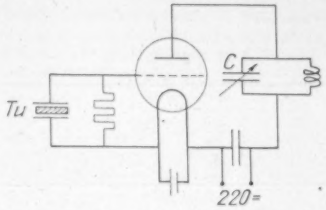


Fig. 10. Schema des Senders.

genaue Beachtung der Rayleighschen[1]) Dickenformel würde nämlich bei einem unendlich dünnen Plättchen (Durchmesser 10 mm) eine Grenzfrequenz von $13 \cdot 10^6$ Hz ergeben.

Eine derartige Erscheinung trat jedoch nicht auf, sondern die aus der unkorrigierten Formel

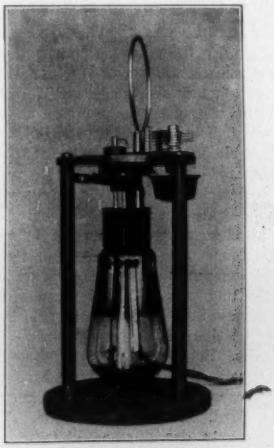


Fig. 11. Sender.

berechnete Frequenz stimmte mit der Eigenfrequenz auch bei den kürzesten Wellen (2 m) durchschnittlich innerhalb 1 Proz. überein.

Als Röhren für die Schwingungserzeugung eigneten sich bis zu 2 m herab kleine Audion- oder Lautsprecherröhren (z. B. RE 084, RE 134) für noch kürzere Wellen mußten Kurzwellenspezialrohre (Valvo S 9401) verwendet werden.

1) Rayleigh, der Schall, S. 267 und Geiger-Scheel, Handb. d. Phys., Bd. VI, S. 354, 1928.

Für längere Wellen (ab 5 m) ist schon ein größeres Senderohr anwendbar (RS 241). Es zeigte sich die auch sonst bei selbsterregten Sendern bekannte Tatsache, daß mit kürzerer Wellenlänge der Wirkungsgrad immer schlechter wird und die Schwingungen schließlich überhaupt nicht mehr einsetzen. Fig. 12 zeigt die Abnahme der Durchsteuerung einer RE 134 mit der Wellenlänge. Die

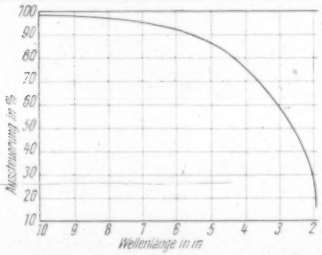


Fig. 12. Abnahme der Durchsteuerung mit der Wellenlänge.

Ursache hierfür liegt z. T. in der großen statischen Kapazität der Plättchen, welche bei gegebener Röhrenkapazität die Phasenlage der Rückkoppelung bei kürzeren Wellen soweit verschlechtert, bis die Schwingungserzeugung durch den Kristall unmöglich wird[1]). Der Kristall wirkt dann nur noch als Kurzschlußkapazität, während das Rohr auf einer eigenen Welle unstabilisiert weiterschwingt oder überhaupt nicht mehr schwingt. Eine gewisse Abhilfe besteht hier in einer Verkleinerung der Plättchenkapazität, die sich aber bei einer gegebenen Dicke nur durch einen geringeren Durchmesser erzielen läßt. Eine Vergrößerung des Durchmessers bewirkt bei diesen ultrakurzen Wellen nicht mehr eine Steigerung der Steuerleistung.

Gewisse Schwierigkeiten bereitete zunächst die Stromzuführung. Eine Versilberung, wie sie bei langsamer schwingenden Oszillatoren angewendet wird, mußte unterbleiben, da sie die Eigenfrequenz der dünnen Plättchen merklich veränderte, und bei größerer Belastung abblätterte. Der Oszillator blieb dabei unbeschädigt. Es wurde also auf Versilberung verzichtet und stattdessen plangeschliffene Elektroden aufgesetzt. Schon eine sehr geringe Unebenheit der Elektroden bewirkte bei den starken Verschiebungsströmen, daß einzelne Stellen der Plättchen angeschmolzen und zersetzt wurden. Ein Zersplittern, wie es beim Quarz eintritt, konnte niemals beobachtet werden.

1) P. v. Handel, Luftfahrtforschung H. 5, 121 bis 140, 1930.

Bei Verwendung gut plangeschliffener Elektroden konnte die Steuerleistung des Kristalles erheblich gesteigert werden. Arbeitstemperaturen von über 100° C beeinträchtigten die Wirkung in keiner Weise. Bei sehr starken Überlastungen (Plättchen 8 mm Durchm., RS 241 mit 350 V Anodenspannung) ist nur einmal ein Absplittern des Kristallrandes eingetreten, ohne daß der mittlere Teil des Oszillators beschädigt wurde oder an Wirksamkeit stark nachließ. Fig. 13.

Die Elektroden lagen bei horizontaler Anordnung des Kristalles nur durch ihr Eigengewicht auf. Ein zusätzlicher Druck verminderte die Steuerleistung, doch konnten bei Oszillatoren mit größeren Durchmessern (12 mm) bis zum vollständigen Aussetzen der Schwingungen Drucke bis 500gr/cm² ausgeübt werden. Aus Gründen der Erschütterungssicherheit wurde immer ein leichter Federdruck angewendet.

Für die abgebbare Steuerleistung spielt das Elektrodenmaterial eine gewisse Rolle, da selbst bei den außerordentlich kleinen Oszillatoramplituden ein Energieaustausch Kristall-Elektrode stattfindet. Es erwies sich als zweckmäßig, Materialien möglichst geringer Eigendämpfung zu verwenden, wie Stahl oder eine 2,5 Proz. *Cu-Be* Legierung.

An dem mechanisch beanspruchten Plättchen zeigte sich eine merkwürdige Erscheinung. Schon nach kurzem Betrieb klebt es fest an einer der Elektroden. Dies kommt z. T. daher, daß das anfänglich vorhandene Luftpolster zwischen Elektroden und Kristall durch den Schwingungsvorgang verdrängt wird. Schiebt man das Plättchen herunter, so springt es noch aus Entfernungen

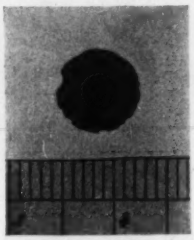


Fig. 13. Durch Überlastung zerstörter Kristall.

von über 1 cm an die Elektrode oder an den Finger und läßt sich hiervon auch durch starkes Schütteln nicht wieder entfernen. Erst ein längeres Behauchen gleicht die offenbar entstandenen elektrischen Ladungen wieder aus. Andernfalls bleibt die Ladung noch mehrere Stunden erhalten, ein Beweis für die vorzügliche Isolationsfähigkeit.

Das Auftreten der starken Ladungen scheint zunächst unerklärlich, da doch im Schwingungszustand die aufliegenden Elektroden dauernd durch einen Widerstand verbunden sind (vgl. Fig. 10). Andererseits zeigte sich dieselbe Erscheinung, wenn man nach Abschalten des Senders das Plättchen noch eine zeitlang zwischen den Elektroden kurzgeschlossen läßt. Auch spielte die Planheit der Elektroden hierbei keine besondere Rolle, so daß die beobachtete Ladung nicht etwa beim Abheben entstanden sein kann. Es scheint hier vielmehr eine Ladung aufzutreten, die außerordentlich fest an ihrem Träger, dem Turmalin haftet.

Bekanntlich ist der Turmalin pyroelektrisch. Aber sein natürliches elektrisches Moment wird im Laufe der Zeit durch aus der Luft herangezogene oder über die Oberfläche gewanderte Ladungen kompensiert und tritt nach außen nicht mehr in Erscheinung. Es ist wahrscheinlich an eine Wasserhaut oder andere Materie gebunden. Nun treten bei den hohen mechanischen Frequenzen, selbst unter Annahme einer Amplitude von nur 10^{-6} der jeweiligen Dicke, Beschleunigungen auf, die z. B. für eine Frequenz von $1{,}5 \cdot 10^8$ Hz (Welle 2 m) das 700000fache der Erdbeschleunigung betragen. Unter diesen großen Kräften kann sich offenbar die mit der Oberflächenhaut verbundene Kompensationsladung nicht mehr halten und wird abgeschleudert: das natürliche pyroelektrische Moment tritt wieder in Erscheinung.

Bei Frequenzen unter 10^7 Hz war eine so starke Aufladung nicht mehr bemerkbar. Andererseits war sie nach bestimmten Zeitabständen immer wieder reproduzierbar.

Mit dem in Fig. 11 abgebildeten Sender wurden Versuche über die tatsächlich erzielbare Frequenzstabilisierung angestellt. Der modulierte Sender konnte mit einem gewöhnlichen Rückkoppelungsaudion unverstärkt und ohne beiderseitige Antenne leicht auf über 1 km gehört werden. Senderseitig war keinerlei verstimmende Einwirkung der Handkapazität bemerkbar; bei Annäherung der Hand an die Senderspule wurde der Empfang lauter, da der Körper als kapazitiv angekoppelte Antenne wirken konnte. Erst bei direktem Berühren der Spule setzten die Schwingungen aus, um beim Loslassen sofort wieder mit der gleichen Frequenz anzuspringen. Dies war besonders bemerkenswert, wenn der Sender durch Unterbrechen der Anodenspannung getastet wurde. Der mit einem Schwingaudion abgehörte Überlagerungston setzte auch noch bei der 4 m-Welle absolut rein und ohne jeden Frequenzsprung ein, besser als dies mit 40 m-Quarzen zu erreichen war. Die gut stabilisierte Senderfrequenz konnte in allen Fällen mit dem schon erwähnten Rückkoppelungsaudion empfangen werden, ohne die sonst bei schwankender Frequenz erforderliche Resonanzkurvenverbreiterung durch eine Superregenerationsschaltung.

Beim Durchdrehen des Kondensators C (Fig. 10) konnten keinerlei Frequenzsprünge beobachtet werden. Selbstverständlich wird die Eigenfrequenz des Turmalin genau wie beim Quarz von der Abstimmung des Anodenkreises beeinflußt. Aber eine sprungweise Frequenzänderung trat hier niemals ein. Voraussetzung hierfür ist allerdings eine außerordentlich hohe Planparallelität der Kristallflächen.

Der Temperaturkoeffizient des Turmalinoszillators ist etwa 10 Proz. größer als der Mittelwert bei Quarz[1]). Eine wiederholte Messung im Bereich von 20 bis 60° C ergab $-46{,}6 \cdot 10^{-6}$ Hz/° C. Für eine genau einzuhaltende Frequenz wird man natürlich einen Thermostaten verwenden, dessen Anschaffungspreis aber wegen des Fortfalles der Verdopplungs- und Verstärkerstufen in keinem Verhältnis zu der erzielten Vereinfachung der ganzen Anlage steht.

Für einfache Sender kann man ohne weiteres auf den Thermostaten verzichten, da die Frequenzänderung des Turmalins vollkommen stetig mit der Temperatur erfolgt, während durch die sprungweise Frequenzänderung des Quarzes die Empfangsstation leicht für einige Zeit den Sender verlieren kann.

Die in vorstehendem Aufsatz geschilderten Eigenschaften des Turmalins dürften sowohl für die experimentelle Forschung wie für den praktischen Nachrichtendienst mit ultrakurzen Wellen von Bedeutung sein.

Der Firma Carl Zeiss bin ich für die Beschaffung der experimentellen Hilfsmittel zu großem Danke verpflichtet. Insbesondere wäre es ohne ihr großes Interesse nicht möglich gewesen, die Schwierigkeiten bei der Herstellung der kurzwelligsten Oszillatoren (1,2 m) zu überwinden.

1) H. Straubel, Zeitschr. f. Hochfrequenztechnik **38**, 22—24. 1931.

E. Guth und Th. Sexl (Wien), Zur Theorie des Zusammenstoßes von α-Teilchen mit leichten Kernen[1]).

Aus theoretischen Gründen — Unkenntnis der richtigen relativistischen Quantenmechanik — können Kernprozesse nur in solchem Ausmaße quantenmechanisch behandelt werden, als es da-

1) Vorgetragen von E. Guth. Vgl. die vorl. Mitt., Zeitschr. f. Phys. **66**, 557, 1930. Ferner Physik. Zeitschr. **32**, 655, 1931. (Vortrag auf der Züricher Kernwoche.)

bei wesentlich auf die schweren Kernbestandteile (α-Teilchen, Proton) allein ankommt. Aus praktischen Gründen ist man genötigt, das Kernpotential als dreidimensional-fest anzunehmen.

1. Die an Hand der klassischen Theorie versuchte Interpretation der anomalen Streuung von α-T. an leichten Kernen führte zur Vorstellung, das Kernfeld sei in größeren Abständen coulombsch-abstoßend, während in kleinen Abständen eine Anziehungswirkung die Coulombsche Abstoßung überwiegt. Die Übertragung dieses Potentialbergmodells von den leichten auf die schwersten, radioaktiven, Kerne in Verbindung mit der Wellennatur des α-T. führte durch Gamow, Gurney und Condon zur Theorie der Geiger-Nuttall-Beziehung. Die Berücksichtigung der Wellennatur der α-T. bei ihrer Wechselwirkung mit den leichten Kernen führt zur Theorie der anomalen Streuung, der Kernzertrümmerung und Kernanregung.

2. Schematisiert man den Kern durch einen Potentialberg, der im Kerninnern zu einer Mulde wird, so erfährt das α-T. an einer solchen Potentialverteilung entweder bloß eine Streuung oder es wird eingefangen. Ist bei einem festen Winkel die α-Geschwindigkeit zunächst sehr klein gegenüber der Höhe des Berges, so wird das α-T. einfach gemäß der Rutherford-Formel reflektiert. Auch mit wachsender Geschwindigkeit des α-T. liefert die Quantenmechanik im allgemeinen dieselbe Streuung wie die klassische Theorie. Bloß für gewisse ausgezeichnete α-Geschwindigkeiten, die mit den aus den von Herrn Beck sog. virtuellen Eigenwertniveaus folgenden übereinstimmen, bzw. in einem engen Geschwindigkeitsintervall um diese Resonanzniveaus, findet eben zufolge Resonanz eine merkliche Eindringung der α-T. in den Kern und damit Hand in Hand auch eine merkliche anomale Streuung statt („Resonanzstreuung"). Übertrifft die Geschwindigkeit des α-T. die Höhe des Potentialberges, so hätte es auch schon klassisch in den Kern eindringen können. Der Unterschied zwischen klassischer und quantenmechanischer Behandlung dieses Falles besteht nur darin, daß zufolge ungefährer Gleichheit der de Broglie-Wellenlänge des α-T. und der Kerndimensionen eine Beugung der α-Wellen am Kern stattfindet, — dies natürlich auch im vorigen Resonanzfall. Die Zahl der gestreuten α-T. wird also nicht mehr monoton von der Geschwindigkeit der einfallenden α-T. abhängen. Die Breite des Bereiches anomaler Streuung ist im Resonanzfalle durch die Schärfe der virtuellen Niveaus bedingt. Bei der „Überbergstreuung" ist der Bereich der Anomalie größer.

3. Diese beiden Fälle unterscheiden sich auch in der Winkelverteilung der Streustrahlung bei fester Geschwindigkeit, die im Falle der Überbergstreuung komplizierter ist als bei der Resonanzstreuung. Dies folgt schon allgemein aus der benützten mathematischen Methode. Die einfallende α-Welle wird nach Kugelfunktionen zerlegt. Eine solche Entwicklung konvergiert aber um so schneller, je größer die de Broglie-Wellenlänge, d. h. je kleiner ihre Geschwindigkeit ist. Die größte Chance, ins Kerninnere zu gelangen, haben die Teilchen mit dem Drehimpuls Null. Die α-T. mit einem höheren Drehimpuls müssen nämlich nicht bloß gegen den Gamowberg, sondern auch noch gegen die Zentrifugalkraft anlaufen, deren Wirksamkeit anschaulich in einer Erhöhung des Potentialberges besteht.

4. Ist das Resonanzniveau ein S-Niveau ($l=0$), so werden nur α-Teilchen mit $l=0$ ins Kerninnere dringen und eingefangen. Die Intensität der Streustrahlung an der Resonanzstelle hängt wesentlich nur vom Streuwinkel und der Tiefe der Kernmulde ab, nicht aber von dem Kernradius; doch bildet diese Stelle in der Streukurve weder ein Maximum noch ein Minimum.

Im allgemeinen hat man also eine viel größere Mannigfaltigkeit von Streuerscheinungen zu erwarten als in der klassischen Theorie.

(Die ausführlichen Rechnungen erscheinen in der Zeitschr. f. Physik).

W. Ende (Berlin), Über Gaskonzentration von Elektronenstrahlen. (Aus dem Forschungs-Institut der AEG, Berlin.)

In einer früheren Veröffentlichung aus dem AEG-Forschungs-Institut[1]) wurden fadenförmige, sichtbare Elektronenstrahlen beschrieben und die Möglichkeit wissenschaftlicher und technischer Anwendungen erörtert. Wie schon damals betont wurde, liegt auch diesen Elektronenstrahlen der Mechanismus der van der Bijl-Johnsonschen[2]) Konzentration durch Gas zugrunde. Der „Fadenstrahl" stellt einen Spezialfall gaskonzentrierter Elektronenstrahlen dar. Bei ihm wird durch geeignete Wahl der Erzeugungsbedingungen das ursprünglich divergierende Elektronenbündel zu einem Strahl konstanten Querschnitts gemacht.

Im Anschluß an die Anwendungen gaskonzentrierter Elektronenstrahlen sind auch Versuche über ihre Natur durchgeführt worden. Über einige dieser Versuche und ihre Ergebnisse, die sich indessen nicht nur auf den Spezialfall der Fadenstrahlen beziehen, sei hier berichtet.

---

1) E. Brüche und W. Ende, Zeitschr. f. Phys. **64**, 168, 1930.

2) J. B. Johnson, Journ. Optic. Soc. Amer. **6**, 701, 1922.

Der wichtigste Bestandteil der zu den Untersuchungen benutzten Versuchsröhren ist die Strahlerzeugungsvorrichtung, wie sie Fig. 1 zeigt. Als Elektronenquelle diente eine Äquipotentialkathode[1]) mit Oxydschicht. Als Anode erwies

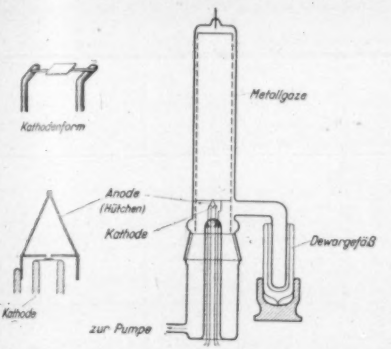


Fig. 1. Versuchsapparatur.

sich ein kegelförmiges Hütchen als vorteilhaft, das bei einer Höhe von 15 mm in der Spitze und in der Bodenfläche eine Bohrung von 0,6 mm hatte. Das Hütchen wurde über der Kathode so angeordnet, daß der Abstand der unteren Blende von der Kathode rund 2 mm betrug. Der Innenraum des Röhrenkolbens war bei den Messungen zur Vermeidung von Wand- und Raumladungen mit einer Metallröhre oder, um die Vorgänge im Innern sehen zu können, einer Röhre aus Metallgaze ausgekleidet, die auf Anodenpotential gehalten wurde.

Verfolgen wir nun die Bildung des gaskonzentrierten Elektronenstrahls. Nach möglichst weitgehendem Auspumpen der Röhre werde die Kathode geheizt und eine Beschleunigungsspannung von z. B. 200 Volt an das Hütchen (Anode) gelegt. Man heizt dabei so stark, daß man eine Gesamtemission von einigen Milliampere erhält. Bringt man etwas Gas, z. B. Wasserstoff, in die Röhre, so wird das aus der Hütchenspitze austretende, auseinander strebende Elektronenbündel allmählich als leuchtendes Gebilde erkennbar. (Fig. 2a). Bei weiterer Durchsteigerung, auf etwa 10^{-3} mm, beobachtet man, wie sich das diffuse Bündel allmählich zu einem Faden zusammenzieht, so daß man einen auf einem längeren Wege zylindrischen Strahl erhält (Fig. 2b). Mit weiter wachsendem Gasdruck tritt eine noch stärkere Konzentration des Strahls ein, bis sich schließlich eine Knotenstelle (Fig. 2c) ausbildet, nach deren Überschreitung die Elektronen wieder auseinander streben. Bei weiterer Druckerhöhung rückt die erste Knotenstelle näher an die Kathode heran, man erkennt eine zweite Konzentrationsstelle und so fort. Der Strahl hat das Aussehen einer stehenden Welle (Fig. 2d). Wird der Druck noch weiter erhöht, so bewegt sich die Knotenstelle wieder von der Kathode fort, die Strahlbegrenzung wird verwaschener, bis nur noch ein diffuses Leuchten vor der Anode (Fig. 2e) übrig bleibt.

Über den Mechanismus dieser Konzentration durch Gas hat sich Johnson folgendes Bild gemacht: Einige der Strahlenelektronen stoßen auf ihrem Wege mit den Gasteilchen zusammen und ionisieren sie. Dabei erleiden sie Richtungsänderungen und werden aus dem Strahl ausgeschieden. Ebenso verlassen auch die Sekundärelektronen mit ihrer größeren als gaskinetischen Geschwindigkeit den Strahl. Gegenüber diesen Elektronen bleiben die positiven Ionen infolge ihrer relativ kleinen thermischen Geschwindigkeit zurück. Sie häufen sich im Strahl, bis Gleichgewicht zwischen den entstehenden und abfließenden Ladungen hergestellt ist. So entsteht ein elektrisches Feld, das die schnellen Strahlelektronen zur Achse des Strahls, die positiven

a b c d e

Fig. 2. Knotenbildung des gaskonzentrierten Elektronenstrahls.

Ionen aus dem Strahl herauszutreiben sucht. Diese Erklärung ist nicht ohne weiteres überzeugend, zumal Johnson sie durch Experimente kaum gestützt hat.

Unser erster Versuch gilt der Frage, ob wirklich im Strahl eine sehr große positive Ionendichte vorhanden ist. Wir schicken einen Elektronenstrahl von etwa 300 Volt durch 6 Ablenkkondensatoren, wie es Fig. 3 zeigt. An die Ablenkplattenpaare wurden abwechselnd entgegengesetzt gerichtete elektrische Felder von etwa 30—50 Volt/cm gelegt. Wir erkennen den Strahl, der

1) W. Ende, Zeitschr. f. Phys. **56**, 503, 1929.

sich wellenförmig durch die Plattenpaare bewegt, stets von der negativen Platte fortgelenkt. Zwischen Strahl und negativen Platten sieht man ein intensives Leuchten, hervorgerufen durch das Wandern positiver Teilchenmengen vom Strahl

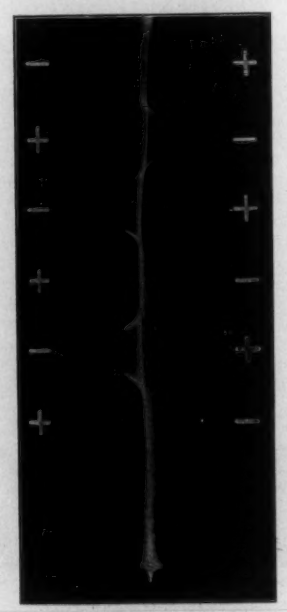


Fig. 3. Gaskonzentrierter Elektronenstrahl zwischen Ablenkkondensatoren.

zur negativen Platte. Durch diesen Versuch ist die Bildung sehr großer Mengen positiver Ionen in der Strahlbahn bewiesen.

Aus der Vorstellung vom Mechanismus der Gaskonzentration ergibt sich als weitere Forderung, daß das durch diese Ionenraumladung im Strahl gebildete konzentrierende elektrische Feld sich mit dem Elektronenstrom im Strahl, dem Gasdruck und der Elektronengeschwindigkeit ändern muß. Man hat also auch eine Abhängigkeit der Knotenabstände von diesen Versuchsvariablen zu erwarten.

a) Knotenabstand und Strahlstrom. In Fig. 4 ist als Abszisse die dem Strahlstrom proportionale Gesamtemission, als Ordinate der Abstand der ersten Knotenstelle von der Kathode aufgetragen. Die Kurven zeigen, daß der Strahl bei kleinen Strömen unkonzentriert ist. Mit wachsendem Strom erfolgt plötzlich eine starke Konzentration, dann aber werden die Kurven flacher, die Konzentration nimmt langsamer zu, bis die Erscheinung bei hohen Strömen schließlich in eine Bogenentladung zwischen Kathode und Anode übergeht. Der mit zunehmendem Strom abnehmende Knotenabstand entspricht dem mit wachsendem

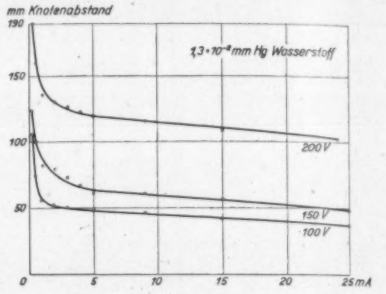


Fig. 4. Knotenabstand und Strahlstrom.

Strom stärker werdenden konzentrierenden Feld im Strahl. Da sich die Strahlelektronen bei größeren Geschwindigkeiten schwerer konzentrieren lassen, ist es verständlich, daß die bei höheren Elektronengeschwindigkeiten gemessenen Kurven (Fig. 4) bei größeren Werten der Knotenabstände liegen.

b) Knotenabstand und Gasdruck (vgl. auch Fig. 2). Fig. 5 zeigt die Abhängigkeit des Knotenabstandes vom Gasdruck. Da eine Erhöhung des Druckes das Gleiche wie eine Erhöhung des Strahlstroms bewirkt, ist hier ein ähnlicher Ver-

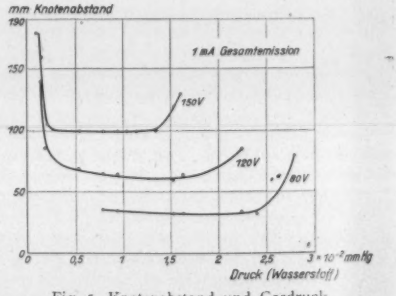


Fig. 5. Knotenabstand und Gasdruck.

lauf wie in der eben gezeigten Kurve zu erwarten. Bei etwa 0,003 mm *Hg* konzentriert sich der Strahl schnell, während der Knotenabstand bei weiterer Druckerhöhung nur langsam abnimmt. Bei größeren Drucken dagegen wächst der Knotenabstand wieder infolge der wachsenden Streu-

ung der Strahlelektronen, bis der Strahl schließlich ganz diffus ist. Auch hier bedingen größere Elektronengeschwindigkeiten größere Knotenabstände.

c) Knotenabstand und Elektronengeschwindigkeit. Schließlich sei die in Fig. 6 dargestellte

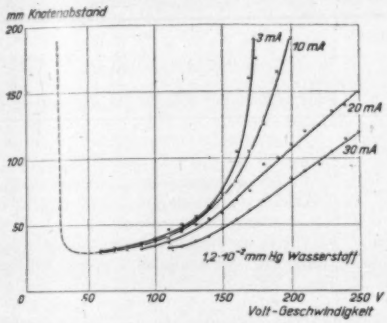


Fig. 6. Knotenabstand und Voltgeschwindigkeit der Elektronen.

Abhängigkeit der Knotenabstände von der Elektronengeschwindigkeit betrachtet. Der Strahl wird bei Geschwindigkeiten etwas oberhalb der Ionisierungsspannung konzentriert. Der Knotenabstand bleibt bis etwa 100 Volt fast unverändert

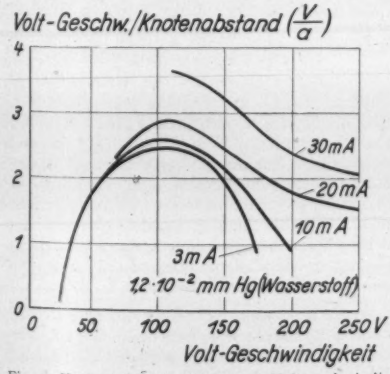


Fig. 7. Konzentrierende Kraft und Voltgeschwindigkeit der Elektronen.

und vergrößert sich oberhalb 100 Volt. Zur Diskussion dieses Verhaltens wollen wir die Knotenbildung mit den Vorgängen beim schiefen Wurf in Analogie setzen. Da aber das Gravitationsfeld konstant ist, während das konzentrierende Feld beim Elektronenstrahl sich mit dem Abstand von der Strahlachse ändert, führen wir ein mittleres konstantes konzentrierendes Feld $\mathfrak{E}_m$ ein, das uns den wirklichen Feldverlauf ersetzen mag. Wir setzen den Knotenabstand a proportional $V/\mathfrak{E}_m$, da für die Wurfweite im konstanten Gravitationsfeld bekanntlich c^2/g maßgebend ist. Umgekehrt ist die konzentrierende Kraft $\mathfrak{E}_m$ proportional V/a. Tragen wir anstelle des Knotenabstandes a den Wert V/a auf, so erhalten wir, wie Fig. 7 zeigt, einen Verlauf, der der Ionisierungsfunktion entspricht. Das war aber auch zu erwarten, denn für die konzentrierende Kraft ist die Anzahl der gebildeten Ionen maßgeblich.

Zusammenfaßend können wir sagen, daß die beschriebenen Versuche die von Johnson vorgeschlagene Erklärung im Prinzip bestätigen.

Alexander Nikuradse (München), Sättigungsstrom und Vorgänge an den Elektroden in dielektrischen Flüssigkeiten. (Elektrophysikalisches Laboratorium der Technischen Hochschule München.)

1. Es wird über einige Messungen berichtet, die einen Einblick in die Frage der Natur der spontanen Ionisation in reinen Flüssigkeiten erlauben.

2. Die Fig. 1 zeigt, wie der Strom sich mit der Zeit verhält, wenn die Spannung konstant gehalten wird. Nach bestimmter Zeit wird ein stationärer Zustand erreicht und der Strom wird konstant. Trägt man diese konstanten Ströme als Funktion der angelegten Spannung auf, so erhält man die Stromspannungscharakteristik, die dem stationären Zustand entspricht. Sie zeigt einen Sättigungsstrom, der sich mit der Elektrodenentfernung wenig ändert. Die Fig. 2 zeigt die Resultate in sehr gut gereinigtem Hexan. Ähnliche Messungen sind in Toluol, Chlorbenzol, Benzol und in Mineralölen ausgeführt. Die Fig. 3 stellt den Zusammenhang zwischen dem Sättigungsstrom I_s und der Elektrodenentfernung δ dar und zwar in Chlorbenzol, Hexan in Mineralölen. Der Sättigungsstrom nimmt in Hexan zu, in Chlorbenzol ganz wenig zu, hingegen bei Mineralöl wird I_s mit δ sogar geringer. Dieser physikalische Tatbestand spricht dafür, daß es sich in reinen dielektrischen Flüssigkeiten um eine Flächenionisation handelt. Im Falle der reinen Volumenionisation hätten wir eine Proportionalität zwischen dem Sättigungsstrom und der Elektrodenentfernung zu erwarten. Die Experimente haben ergeben, daß der Sättigungsstrom mit der Elektrodenflächengröße proportional wächst. Die Sättigungs-

stromdichte beträgt

$$\text{in Hexan} \sim 10^{-14} — 10^{-15} \frac{\text{Amp}}{\text{cm}^2}$$

$$\text{in Chlorbenzol} \sim 10^{-12} \frac{\text{Amp}}{\text{cm}^2}$$

An den Elektroden werden Ionen erzeugt, die glatt durch die Flüssigkeit hindurchgehen.

3. Um den Mechanismus dieser Ionisation zu erkennen, ist es von Interesse zu wissen, ob die

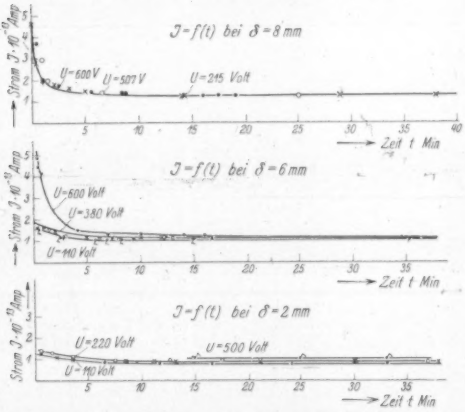


Fig. 1. Zeitlicher Verlauf des Stromes bei konstanten verschiedenen Spannungen und Elektrodenentfernungen in extrem gereinigtem Hexan.

positiven und negativen Ionen an den Elektroden in gleicher Anzahl erzeugt werden. Ist die pro Zeit- und Elektrodenflächeneinheit erzeugte positive Ionenzahl gleich der negativen ($q+ = q-$), so ist bei ungleichgroßer Elektrodenanordnung kein Unterschied in der Stromstärke zu erwarten, wenn die große Elektrode einmal als Anode und

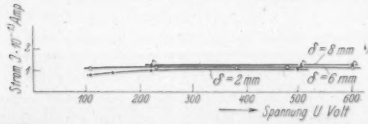


Fig. 2. Stromspannungskurven bei verschiedenen Elektrodenentfernungen in extrem gereinigtem Hexan.

einmal als Kathode geschaltet wird. Werden hingegen an den Elektroden z. B. mehr negative als positive Ionen erzeugt, so ist ein Polaritätseffekt zu erwarten. Überwiegt z. B. die pro Zeit- und Flächeneinheit erzeugte negative Ionenzahl, so ist der Sättigungsstrom größer, wenn die große Elektrode als Kathode geschaltet wird. Wenn aber mehr positive Ionen erzeugt werden als negative, so ist der Sättigungsstrom größer, wenn die große Elektrode als Anode geschaltet wird. Wenn nur Träger eines Vorzeichens entstehen, dann sollen

$$\frac{I_s^-}{I_s^+} = \frac{F}{f} \text{ bei negativer Ionisation}$$

und

$$\frac{I_s^+}{I_s^-} = \frac{F}{f} \text{ bei positiver Ionisation.}$$

Hier bedeutet F Fläche der großen und f Fläche der kleinen Elektrode;

I_s^- den Sättigungsstrom, wenn die große Elektrode als Kathode geschaltet wird,

I_s^+ den Sättigungsstrom, wenn die große Elektrode als Anode geschaltet wird. Die Experimente haben gezeigt, daß bei großer Elektrode als Kathode der Sättigungsstrom größer ist. Wir schließen daraus, daß in der Nähe des Metalls mehr negative Elektrizitätsträger entstehen, wenn es sich in einer dielektrischen Flüssigkeit befindet. Die Experimente haben ergeben, daß bei $\frac{F}{f} = 1{,}8$ das Verhältnis $\frac{I_s^-}{I_s^+}$ mit der Zeit von 1,7 bis 1,2 abnimmt. Je reiner die Flüssigkeit und die Elektroden, desto stärker ist der Polaritätseffekt ausgeprägt. Im Idealfall ist zu erwarten, daß $\frac{I_s^-}{I_s^+} = \frac{F}{f}$ dann würden in der Nähe des Metalls nur negative Ionen entstehen.

4. Die Experimente zeigen, daß durch längeres Einwirken von Chlorbenzol mit Kupfer (bzw. Öl mit Kupfer) unter Einfluß des Stromdurchganges sich der Polaritätseffekt umkehren kann. Die Elektroden bekommen eigenartigen Schimmer, verschiedene Farbtöne. Entfernt man diese Schicht, und reinigt man die Elektrode, so erhält man den früheren Polaritätseffekt. Offenbar handelt es sich hier um einen elektrochemischen Vorgang, wodurch die Schichtbildung an Metalloberfläche und die Umkehrung des Polaritätseffektes bedingt ist.

5. Es zeigt sich, daß in Chlorbenzol ziemlich starke Rückströme auftreten, die lange Zeit bestehen können, d. h. freie Ladungen können lange Zeit bestehen. Auch Silber in reinstem Hexan gibt Rückströme. Hingegen in Öl konnten sie nicht beobachtet werden. Bei ungleichgroßer Elektrodenanordnung hängt die Stärke der Rückströme davon ab, ob die große Elektrode vorher positiv oder negativ geladen war. Die Umkehrung der Polarität beobachtet man auch bei den Rückströmen. Beachtenswert ist das Auftreten des Maximums, worauf hier nicht ein-

gegangen werden kann. Die Umkehrung dieser Polarität und der Polaritätseffekt nach dieser Umkehrung gehören zu komplizierten Erscheinungen. Für unsere Betrachtungen ist zunächst der erste Polaritätseffekt interessanter (Frisches Metall unter Flüssigkeit).

6. Nimmt man Dreielektrodenanordnung Fig. 4, wobei die zweite Elektrode durchlocht ist, und

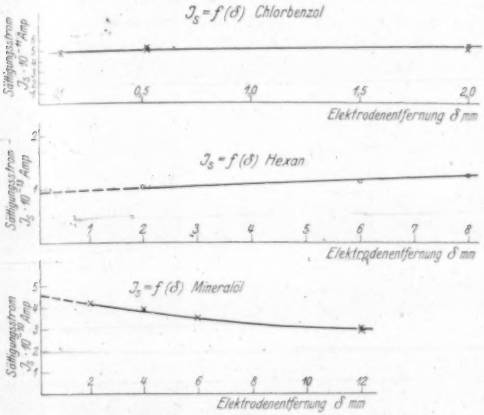


Fig. 3. Die Abhängigkeit des Sättigungsstromes von der Elektrodenentfernung in verschiedenen Flüssigkeiten.

legt man zwischen erste und zweite Elektrode eine hohe Spannung $U = 18$ kV ($\delta = 2$ mm; durchlochte Elektrode geerdet) und gibt man zwischen zweite und dritte eine Hilfsspannung $u = 160$ V ($\delta = 0{,}05$ mm) wie es in der Zeichnung angegeben ist, so bekommt man $I^- = 1{,}6 \cdot 10^{-10}$ Amp., wenn die erste Elektrode als Kathode und die

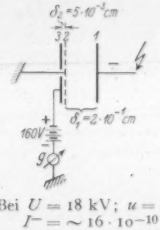


Fig. 4. Bei $U = 18$ kV; $u = 160$ Volt;
$I^- = \sim 16 \cdot 10^{-10}$ Amp.
$I^+ = \sim 10 \cdot 10^{-10}$ Amp.
U = Spannung zwischen 1. und 2. Elektrode.
u = Spannung zwischen 2. und 3. Elektrode.
g = Galvanometer.

Hilfsspannung u in der in Fig. 4 eingezeichneten Weise geschaltet werden. Dann strömen die negativen Ladungsträger von 1 nach 2. Einige schlüpfen durch die Löcher der zweiten Elektrode und werden unter der Wirkung der Hilfsspannung u an 3 abgeführt und man beobachtet im Galvanometer G einen, durch diesen Strom hervorgerufenen Ausschlag. Schaltet man nun 1 als Anode und kehrt man die Pole der Hilfsspannung um, d. h. werden die positiven Träger von 1 zu 2 durch die Löcher zu 3 getrieben, so beobachtet man in G einen kleineren Ausschlag $I^+ = 10 \cdot 10^{-10}$ Amp.

Infolge der Hilfsspannung u fließt zwischen 2 und 3 ein bestimmter Strom, der genau zu studieren und von dem Gesamtstrom, der durch G fließt, abzuziehen ist, um I^- und I^+ zu bekommen. Bei höheren Spannungen zwischen 1 und 2 kommt man auch ohne Hilfsspannung aus. Dann werden I^- und I^+ direkt gemessen.

Aus diesen Ergebnissen darf man schließen, daß die Strömung der negativen Träger größer ist, als die der positiven.

7. Nach vorherigen Darlegungen ist zu erwarten, daß infolge der ungleichmäßigen Verteilung der Raumladungsdichte Feldverzerrungen an den Elektroden zu erwarten sind und zwar eine einseitige, z. B. nur bzw. mehr an der Kathode. Durch die Einwirkung Metall-Flüssigkeit unter dem Einfluß des Stromdurchganges ist auch hier die Umkehrung der Feldverzerrung (Polaritätseffekt) zu erwarten. Die Experimente, die mit Hilfe des Kerreffektes gemeinsam mit Herrn Dantscher durchgeführt worden sind, bestätigen diese Erwartung in Chlorbenzol.

8. Zu den vorher erwähnten Tatsachen kommt noch eine hinzu. Silberelektrode weist in reinem Hexan $\left(\text{spez. Leitfähigkeit } 10^{-19} \frac{\text{Amp}}{\text{Volt}} \cdot \frac{\text{cm}}{\text{cm}^2}\right)$ eine positive Ladung auf[1]).

9. Wie erklärt man die Ionisation an der Elektrode? Es sind zwei Ursachen möglich: Erstens: Lichtelektrische Wirkung. Zweitens: Sehr wahrscheinlich spielen hier die Vorgänge in der Grenzschicht Metall-Flüssigkeit eine große Rolle. Die Existenz der Potentialdifferenz zwischen sauberem Metall und extrem reiner Flüssigkeit, d. h. zwischen zwei Phasen, deren Dielektrizitätskonstanten D_1 und D_2 verschieden sein können, kann man durch die Ungleichheit $\varphi_+ \lesseqgtr \Phi_-$ erklären. Hier bedeuten:

φ_+ = Austrittsarbeit des Elektrons aus dem Metall.

Φ_- = Energie, die frei wird, wenn ein Elektron aus dem Vakuum in die Flüssigkeit hineingebracht wird. Im Falle $\varphi_+ < \Phi_-$ ist ein frei-

1) A. Coehn, Handbuch der Physik.

williger Austritt der Elektronen aus dem Metall bedingt[1]). Daher kommt vermutlich die pos. Aufladung des Silbers und die neg. des Ladungsträgers in der der Elektrode benachbarten Flüssigkeitsschicht und der damit verknüpfte Polaritätseffekt. Durch die aus dem Metall austretenden Elektronen entsteht ein Potentialsprung. Feldstärke in der Grenzschicht bremst den weiteren Austritt der Elektronen und ergibt Gleichgewicht.

Der Sättigungsstrom ist dadurch bedingt, daß die Sättigungsspannung aus dem Reservoir alles herausholt, was in der Zeiteinheit erzeugt wird. Zunahme des Sättigungsstromes mit der Elektrodenentfernung ergibt sich durch eine schwache Volumenionisation, und die Abnahme erklärt sich durch Raumladung und Anlagerung, wie das durch die Rechnung von F. Borgnis[2]) wahrscheinlich gemacht wird.

Zusammenfassung.

Die experimentellen Untersuchungen deuten darauf hin, das die Ladungsträger in reinen Flüssigkeiten hauptsächlich in der dem Metall benachbarten Flüssigkeitsschicht ihren Sitz haben. (Flächenionisation). Es ist anzunehmen, daß die Ionisierungsquelle sich in der Grenzschicht Metall-Flüssigkeit befindet.

Als Ursachen der Erzeugung der Ladungsträger werden erstens: lichtelektrische Wirkung an den Elektroden; oder zweitens: Zusammenwirken der Flüssigkeit mit dem Metall (Kontaktspannung) angenommen.

Wahrscheinlich spielen beide Faktoren zusammen eine Rolle.

Herrn Professor Dr. W. O. Schumann, in dessen Institut diese Arbeit ausgeführt wurde, möchte ich auch an dieser Stelle den besten Dank für sein Interesse und seine Unterstützung aussprechen.

Herrn Professor Dr. J. Franck Göttingen bin ich für seine wertvollen Ratschläge für die Deutung der Potentialdifferenz zwischen extrem reiner Flüssigkeit und Metall zu großen Dank verpflichtet.

Auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft möchte ich den besten Dank für die Unterstützung dieser Arbeit mit Apparaten und Geldmitteln zum Ausdruck bringen.

1) A. V. Hippel, Zeitschr. f. Phys. **45**, 471—475, 1927. I. Fank und G. Scheibe, Zeitschr. f. phys. Chem. (A.) **139**, 22, 31, 1928.

2) F. Borgnis, Dokt. Diss. München, noch unveröffentlicht.

H. Krefft (Berlin), Neue Beobachtungen an der Lichtemission von Metalldämpfen bei Anregung in der positiven Säule.

Über die Lichtemission von Metalldämpfen mit Dublettserien in der positiven Säule einer Gasentladung ist bisher wenig bekannt. Der Grund hierfür ist ohne Zweifel in dem Umstande zu suchen, daß solche Entladungen nicht einfach herzustellen sind. Die einzige bereits bekannte Entladungsröhre dieser Art dürfte die Natriumlampe sein[1]), die erst ausgeführt werden konnte, nachdem ein besonderes natriumfestes Glas entwickelt worden war.

Die Alkalimetalle sind, verglichen mit den Metallen der dritten Spalte des periodischen Systems (*Al*, *Ga*, *In*, *Tl*) verhältnismäßig leicht verdampfbar. Dieser Vorteil wird aber durch ihre große chemische Affinität aufgehoben. Von den Erdmetallen ist Thallium am leichtesten verdampfbar und hat bei einer Temperatur von etwa 700° C einen für eine Gasentladung hinreichenden Dampfdruck. Von diesem Metall sei zunächst die Rede.

Es ist neuerdings allgemein üblich, bei Entladungen in Metalldämpfen dem Entladungsrohr ein Edelgas von einigen Millimetern Druck, das sog. Grundgas, zuzusetzen. Bei den Entladungsröhren, über die hier berichtet wird, ist das stets der Fall. Die Rohre sind mit Oxydelektroden versehen, ihr Durchmesser beträgt etwa 2 cm. Bei genügend hohem Metalldampfdruck (bei Alkalidämpfen genügen z. B. schon einige 10^{-3} mm Druck) beteiligt sich das Grundgas weder an der Lichtemission noch an der Stromleitung, jedoch spielt es für die Kinetik der Elektronen eine wichtige Rolle[2]).

Im kalten Zustande emittiert die positive Säule eines mit Edelgas gefüllten Thallium-Entladungsrohres das Spektrum des Edelgases. Erwärmt sich nun infolge der Entladung oder durch Fremdheizung das Rohr in genügendem Maße, so daß der Druck des Thalliumdampfes hinreichend groß wird, so tritt allmählich das Spektrum des Thalliums hervor und die Edelgaslinien verschwinden. Mit diesem Vorgang ist eine Abnahme des Gradienten verbunden. Von einem bestimmten Dampfdruck an tritt in der positiven Säule einer solchen Entladung Wiedervereinigungsleuchten auf.

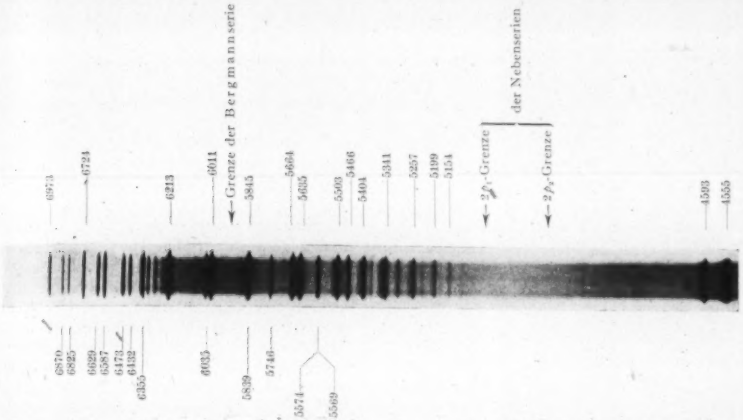
Das Wiedervereinigungsleuchten äußert sich bekanntlich in einem Grenzkontinuum und in einer großen Intensität der höheren Serienglieder[3]). Bei Thallium[4]) ist ein besonders intensives

1) M. Reger, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **51**, 472, 1931.

2) Vgl. z. B. M. Pirani, Physik. Zeitschr. **31**, 1078, 1930.

3) F. Paschen, Berl. Berichte 1926, S. 35.

4) H. Krefft, Naturwissenschaften **19**, 269, 1931.



Wiedervereinigungsspektrum des Cäsiums in der positiven Säule. Bergmannserie und Nebenserien mit Grenzkontinua.

Grenzkontinuum an der $2p_1$-Grenze der Nebenserien vorhanden; sehr schwach dagegen ist das Grenzkontinuum der Hauptserie, während das der Bergmannserie mit ersterem vergleichbar ist. Infolge der Rekombination treten Serienlinien hoher Laufzahl auf, so ist z. B. die Hauptserie bis zum 16. Gliede beobachtbar. Charakteristisch für das Wiedervereinigungsleuchten ist, daß es mit der Dampfdichte und der Stromdichte schnell zunimmt[1]). Diese Eigenschaften sind in leicht erkennbarer Weise vorhanden. Als beiläufige Erscheinungen treten infolge der vorhandenen großen Ionendichte, welche ja Voraussetzung einer Rekombinationswahrscheinlichkeit ist, Starkeffekte an den Serienlinien und verbotene Kombinationen auf. Die Verbreiterung der Serienlinien durch das Ionenfeld nimmt mit der Stromdichte rasch zu, gleichzeitig findet ein Abbrechen der Serie statt, die schon vor der Seriengrenze in das Kontinuum übergeht. Auch die Intensität der verbotenen Linien nimmt zu mit der Stromdichte, dabei ist der Intensitätsverlauf in den verbotenen Serien vollkommen anomal. In der Nähe der Hauptseriendubletts treten die Kombinationen $2s - md$ und $2s - mf$, letztere bis zur Laufzahl $m = 12$ beobachtbar, auf. Im Bereich der Nebenserien werden alle möglichen Kombinationen zwischen $2p_1$, $2p_2$ und den p_1-, p_2- und f-Termfolgen beobachtet.

Das Eintreten des Wiedervereinigungsleuchtens hängt nicht in kritischer Weise von bestimmten Versuchsbedingungen ab, sondern ist eine allgemeine Eigenschaft von Gasentladungen der beschriebenen Art. Die Natur des Edelgases spielt keine prinzipielle Rolle. Seine Anwesenheit scheint aber bei geringen Dampfdrucken nötig zu sein; bei leichter verdampfenden Metallen (z. B. Cäsium) kann man es aber entfernen, ohne daß sich die Eigenschaften der Entladung ändern.

Auch Indium zeigt analog dem Thallium Wiedervereinigungsleuchten. Jedoch ist eine Gasentladung in Indiumdampf schwierig herzustellen, da erst bei einer Temperatur von 1200° C ein genügender Dampfdruck vorhanden ist. Die Hauptserie wurde bis zum 9. Gliede beobachtet.

Mit Rücksicht auf die mit Thallium und Indium erzielten Ergebnisse kann man sicher annehmen, daß sich auch Gallium und Aluminium ähnlich verhalten. Wenn Rekombination in der positiven Säule einer Gasentladung eine allgemeine Eigenschaft der Elemente mit Dublettserien ist, dann sollte man auch ein solches Verhalten bei den Alkalien erwarten.

Diese Annahme wird durch Entladungen in Cäsium (vgl. die Figur), Rubidium, Kalium und Natrium vollauf bestätigt. Versuche mit Lithium wurden wegen seines chemischen Verhaltens nicht unternommen, es besteht aber kein Zweifel, daß auch Lithium in der positiven Säule rekombiniert.

Ebenso wie bei den Elementen der dritten Spalte des periodischen Systems ist bei allen Alkalimetallen[1]) das Grenzkontinuum der Nebenserien am intensivsten, weniger intensiv ist das der Bergmannserie, während die Hauptserie stets ein sehr schwaches Grenzkontinuum besitzt. Auch bei den Alkalien treten Starkeffekte und verbotene Serien auf, auch besitzen die Serien anomale Intensitätsverteilung.

1) F. Paschen, Berl. Berichte 1926, S. 135.

1) F. L. Mohler, Phys. Rev. **31**, 187, 1928.

Zwischen den vier untersuchten Alkalimetallen bestehen charakteristische Unterschiede, welche mit der Stellung im periodischen System zusammenhängen. Bei Cäsium ist das Rekombinationsspektrum verhältnismäßig am schwächsten, es nimmt an Intensität zu mit fallender Ordnungszahl. In demselben Sinne liegen auch die Verbreiterungen der Serienlinien durch Starkeffekt und die Intensität verbotener Kombinationen; bei Cäsium erscheint z. B. nur die Serie $1s - md$. Hieraus kann man aber nicht schließen, daß die Rekombinationswahrscheinlichkeit absolut genommen bei Cäsium am geringsten sein muß.

Für die Theorie der positiven Säule sind die Entladungen in Alkalidämpfen aus verschiedenen Gründen von Bedeutung. Einmal liegen hier spektroskopisch einfache Verhältnisse vor, ferner liegen sämtliche Serien in Spektralbereichen, die einer quantitativen Betrachtung leicht zugänglich sind und endlich lassen sich aus den spektroskopischen Befunden eine Reihe von Schlüssen auf den Mechanismus der Entladung ziehen.

Bei geringem Dampfdruck emittiert die positive Säule von Entladungen der beschriebenen Art hauptsächlich die Resonanzserie, bei den Alkalien also die Hauptserie. Die Intensität fällt in der Serie sehr rasch ab, so daß praktisch nur die Resonanzlinie ausgestrahlt wird. In diesem Zustande herrscht Anregungsleuchten, die meisten Anregungsprozesse vollziehen sich aus dem Grundzustand heraus. Bei Natrium beträgt dann die Intensität der stärksten Linie der ersten Nebenserie etwa 15 Proz. der Resonanzlinie, die zweite Nebenserie ist noch schwächer und hat etwa die halbe Intensität der ersten Nebenserie. Mit steigendem Druck nimmt von einem bestimmten Wert an die Ausbeute der Resonanzlinie ab, gleichzeitig macht sich Wiedervereinigung bemerkbar und die Nebenserien, insbesondere die erste, und die Bergmannserie nehmen an Intensität erheblich zu. Bei diesen Vorgängen beobachtet man allgemein, daß diejenige Serie, welche an Intensität gewinnt, auch ein starkes Grenzkontinuum hat. Bei genügendem Druck und ausreichender Stromdichte ist eine starke Besetzung des $2p$-Zustandes vorhanden, die durch Reabsorption des Resonanzquants verstärkt wird. Es findet eine starke Anregung oder Ionisation aus dem $2p$-Zustand heraus statt[1]) und daher werden die Nebenserien intensiv. Die starke Rekombination in $2p$ ist nichts weiter als der umgekehrte Vorgang. Die mit dem Druck allmählich stärker werdende Rekombination in das $3d$-Niveau und das Hervortreten der Bergmannserie deuten darauf hin, daß im Verlauf der Druckzunahme das $3d$-Niveau an die Stelle von $2p$ tritt. Auf eine starke Besetzung des $3d$-Zustandes deutet schon der Umstand, daß die erste Nebenserie, und nicht die zweite, besonders intensiv ist.

Die beobachteten Starkeffekte deuten auf erhebliche Ionendichten hin. Solange sich die Mehrzahl der Metallatome im Grundzustand befinden, ist die Ionenbildung mit geringer Ausbeute verbunden, dem entspricht im Sinne obiger Ausführungen eine schwache Rekombination in den $1s$-Zustand. Die starken Grenzkontinua der Nebenserien und Bergmannserie deuten andererseits auf eine wesentlich bessere Ausbeute der Ionenbildung aus dem $2p$- und $3d$-Zustand hin. Die Unterschiede in den Wiedervereinigungsspektren der Alkalimetalle sind vielleicht so zu deuten, daß die Ausbeute der Ionenbildung bei den am wenigsten wasserstoffähnlichen Termen des Cäsiums am geringsten ist. Das verhältnismäßig schwache Wiedervereinigungsleuchten des Cäsiums ist hiernach also als Folge geringer Ionendichte aufzufassen.

Die beschriebenen spektroskopischen Eigenschaften sind Allgemeingut aller Metalle mit Dublettserien, die Rekombination ist weder an besondere Versuchsbedingungen gebunden, noch ist sie erst bei extremen Entladungsbedingungen vorhanden. Die Entladungen in diesen Metalldämpfen scheinen eine Sonderrolle zu spielen, da Metalldämpfe mit Singulett-Triplettspektren sich wesentlich anders verhalten. Bei Quecksilber, Kadmium, Zink und Magnesium konnte bisher keine Wiedervereinigung in der positiven Säule nachgewiesen werden. (Daß man unter besonderen Versuchsbedingungen ein Rekombinationsspektrum bekommen kann, ist z. B. bei Quecksilber[1])[2]) bekannt. Auch bei Magnesium wurde neuerdings[3]) ein solches gefunden.) Diesem Umstande ist es wohl zuzuschreiben, daß bisher eine Wiedervereinigung in der positiven Säule allgemein verneint wurde. Das anders geartete Verhalten der Metalldämpfe mit Singulett-Triplettserien in der positiven Säule ist anscheinend auf eine wesentlich geringere Ausbeute der Ionenbildung zurückzuführen.

Allen Metalldämpfen in der positiven Säule ist eine Neigung zur Emission von Bandenspektren verschiedenster Art eigentümlich. Hier sei nur eine Art kurzer Banden erwähnt, die sich häufig in Anlehnung an die stärksten Serienlinien finden und welche auf ein Metall-Edelgasmolekül[4]) zurückzuführen sind.

1) Vgl. hierzu die Ausführungen von H. Bartels, Zeitschr. f. Phys. **25**, 378, 1924.

1) Balasse, C. R. 184, 1002, 1320, 1927.
2) H. Kessel, Zeitschr. f. Phys. **70**, 614, 1931.
3) R. Rompe, erscheint demnächst.
4) H. Krefft u. R. Rompe, Naturwissenschaften **19**, 269, 1931.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Beiträge zur Physik der Nitrobenzolkerrzelle.

III. Untersuchung der Verteilung starker elektrischer Wechselfelder in der Nitrobenzolkerrzelle.

Von F. Hehlgans.

(Mitteilung aus dem Forschungs-Institut der AEG.)

I. Vorliegende Arbeiten und Stellung der Aufgabe.

Über die Verteilung elektrostatischer Felder in der Nitrobenzolkerrzelle wurde in einer früheren Arbeit[1]) berichtet. Ähnliche Messungen der Verteilung starker elektrischer Wechselfelder in der Nitrobenzolkerrzelle mit Hilfe des elektrooptischen Kerreffektes sind von Lohaus[2]), Ilberg[3]) und Dillon[4]) durchgeführt worden. Lohaus und Ilberg beurteilten die Feldverteilung aus der Gleichmäßigkeit der Aufhellung im Gesichtsfeld des Kerrkondensators, Dillon aus der Gestalt der Interferenzstreifen eines Babinetkompensators. Lohaus und Dillon verwendeten weißes Licht, Ilberg monochromatisches Licht.

Die Elektrodenabstände und die Scheitelspannungen an der Kerrzelle betrugen 0,1 cm bzw. etwa 1000 Volt bei Lohaus, 0,31 cm bzw. etwa 8000 Volt bei Ilberg und 0,09 cm bzw. 1500 Volt bei Dillon, so daß also ein höchster Momentanwert der Feldstärke von rund $2{,}5 \cdot 10^4$ V/cm bei den Messungen erreicht wurde (Ilberg). Lohaus und Ilberg benutzten Wechselspannungen von 500 Hz, Dillon von 50 Hz.

Während Lohaus und Ilberg (im Gegensatz zu gleichlaufenden Beobachtungen bei elektrostatischen Feldern) bei Wechselfeldern keine Feldinhomogenitäten in der Kerrzelle feststellen konnten, fand Dillon ein symmetrisches, von der Mitte der Kerrzelle nach den Elektroden stärker werdendes Feld. Die Unterschiede der Feldstärken in unmittelbarer Nachbarschaft der Elektroden gegenüber der Feldstärke im mittleren Teile der Kerrzelle betrugen etwa 30 v. H.[5]). Die von Dillon beobachteten Feldinhomogenitäten können qualitativ erklärt werden durch den Einfluß von Verunreinigungen des Nitrobenzols, die analoge Erscheinungen bei Verwendung von elektrostatischen Feldern hervorrufen.

Bei einer kritischen Wertung der vorliegenden Versuchsergebnisse ist folgendes zu beachten.

Lohaus bediente sich zur Beurteilung der Gesichtsfeldaufhellung im Kerrkondensator eines einfachen Polarisationsmikroskopes. Da das Auge des Beobachters über ganze Perioden des Wechselvorganges integrierte, so konnte die Feldverteilung in den einzelnen Phasenpunkten sehr wohl ungleichmäßig sein, ohne daß sich wegen der Trägheit der Gesichtsempfindung eine ungleichmäßige Gesichtsfeldaufhellung im Mikroskop hätte zeigen müssen. Die Beobachtungen von Lohaus stellten also eine homogene Feldverteilung nicht sicher[1]).

Ilberg beobachtete mit Hilfe einer zweiten Kerrzelle als optischen Momentverschluß die Aufhellung im Gesichtsfeld der Meßkerrzelle im Augenblick des Durchganges der Wechselspannung an der Kerrzelle durch ihren Scheitelwert. Der Vorteil der Beobachtungsweise von Ilberg gegenüber der von Lohaus ist unverkennbar. Jedoch darf nicht unbeachtet bleiben, daß Ilberg immer den gleichen Phasenpunkt beobachtete, über den Feldverlauf an allen übrigen Phasenpunkten gaben seine Versuche keinen Aufschluß. Außerdem waren die zum Auge des Beobachters gelangenden Lichtintensitäten nach dem Durchgang durch die beiden Kerrzellen der Anordnung sehr gering, was umsomehr ins Gewicht fiel, weil Ilberg auf möglichste Dunkelheit einstellte; denn dabei konnten sich geringe Teilaufhellungen leicht der Beobachtung entziehen. Die Versuche von Ilberg sind also gleichfalls kein exakter Beweis für die gleichmäßige Feldverteilung in einer wechselstrombelasteten Kerrzelle.

Die Versuchsanordnung von Dillon gestattete, visuell mittels eines Stroboskopes den Wechselvorgang in der Kerrzelle schrittweise abzutasten und ist deshalb die vorteilhafteste der bisher genannten Methoden. Vorteilhaft war außerdem, daß Dillon an Stelle der nicht eindeutigen Methode der Gesichtsfeldaufhellung die genauere Methode der Beurteilung der Feldverteilung aus der Gestalt und Lage der Babinetinterferenzen verwendete.

Alle vorgenannten Arbeiten bedürfen zur Klärung der Frage nach der Feldverteilung in der wechselstrombetriebenen Nitrobenzolkerrzelle ergänzender Untersuchungen, bei denen die subjektive Beobachtung durch eine objektive Meßmethode ersetzt und die zur Beobachtung gelangende Feldstärke auf einen höheren Bereich ausgedehnt wird. Außerdem muß der Reinheitsgrad des Kerrmediums berücksichtigt werden.

Aus der Prüfung der vorliegenden Versuchsergebnisse ergab sich folgende Aufgabenstellung, die physikalisch von Interesse und für die Tonfilmtechnik von Wichtigkeit erschien.

1) F. Hehlgans, Physik. Zeitschr. **32**, 718, 1931.
2) O. Lohaus, Physik. Zeitschr. **27**, 218, 1926.
3) W. Ilberg, Physik. Zeitschr. **29**, 675, 1928.
4) C. Dillon, Zeitschr. f. Phys. **61**, 386, 1930.
5) C. Dillon, a. a. O. Fig. 5.

1) S. dazu die Ausführungen Abschnitt IV, 3.

Es war nachzuprüfen, ob bei Nitrobenzol, das nach dem augenblicklichen Stand der Technik bestgereinigt war, noch merkliche Deformationen von elektrischen Wechselfeldern in der Nitrobenzolkerrzelle nachzuweisen waren, und ob durch künstliche Verunreinigung des Nitrobenzols Felddeformierungen hervorgerufen werden konnten. Diese Untersuchungen mußten einerseits bei konstanter Wechselspannungsamplitude und schrittweiser Abtastung der Wechselspannungskurve und andererseits bei konstanter Spannungsphase und wachsender Scheitelspannung durchgeführt werden, wobei im letzteren Falle zweckmäßigerweise als Spannungsausschnitt ein Bereich in unmittelbarer Nähe der Scheitelspannung gewählt wurde. Der bei den Versuchen verwendete größte Momentanwert der Feldstärke (beim Durchgang durch die Scheitelspannung) betrug rund $1{,}5 \cdot 10^5$ V/cm, da hier die Grenze der elektrischen Festigkeit bestgereinigten Nitrobenzols liegt. Die Versuche erfolgten mit 50 ~ Wechselspannungen und mittels der Methode der Babinetinterferenzen, die photographisch aufgezeichnet wurden. Gelegentliche Beobachtungen nach der Methode der Gesichtsfeldaufhellung trugen nur orientierenden Charakter.

II. Versuchsanordnung und Vorversuche.

1. Optische Anordnung.

Fig. 1 zeigt das Schema der optischen Anordnung. Als Lichtquelle Q diente eine Mikroskopbandlampe der Fa. Osram, Berlin, ($\approx 2800^0$ abs. bei 100 Watt aufgewendeter elektrischer Leistung), deren spektraler Bereich durch ein Lifafilter F

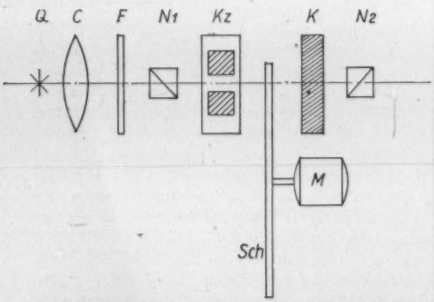


Fig. 1. Schema der optischen Versuchsanordnung. Q = Lichtquelle; C = Kondensator; F = Filter; N_1, N_2 = Nikols; Kz = Kerrkondensor; M = Motor; Sch = Schlitzscheibe; K = Kompensator.

(optischer Schwerpunkt bei $\approx 550\,m\mu$) ausreichend eingeengt wurde. Mittels des Kondensors C (Type 1 f, $f = 4{,}7$ cm) der Fa. Zeiss, Jena, wurde ein annähernd paralleles Lichtbündel erzeugt, das die Nikols N_1 und N_2 (in gekreuzter Stellung), den Kerrkondensator Kz, den Babinetkompensator K und die Schlitzscheibe Sch durchsetzte. Die für die Nikols, den Kerrkondensator und den Babinetkompensator gültigen Daten wurden in den beiden ersten Arbeiten dieser Aufsatzreihe angegeben.

Die Schlitzscheibe Sch, die auf der Welle des Synchronmotors M befestigt war, diente dazu, immer nur einmal während jeder Periode den aus der Kerrzelle austretenden Lichtwechsel und zwar immer bei der gleichen Phase zu beobachten. Die gelegentlichen, visuellen Beobachtungen und die photographischen Aufnahmen der Babinetinterferenzen erfolgten mit einem Zeiß Tessar (1 : 3,5; $f = 15$ cm).

2. Elektrische Anordnung.

Die Kerrzellenwechselspannungen wurden über Hochspannungstransformatoren Tr (Fig. 2) dem 50 ~ Drehstromnetz des Instituts entnommen, mit dem gleichzeitig der Synchronmotor M

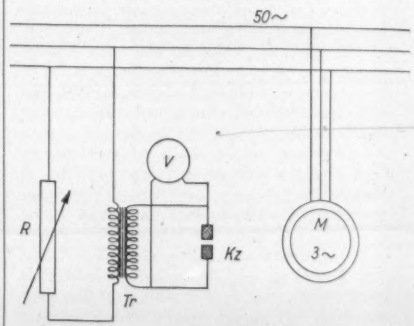


Fig. 2. Schema der elektrischen Anordnung. R = Regelwiderstand; Kz = Kerrzelle; Tr = Hochspannungstransformator; V = Voltmeter; M = Synchronmotor.

betrieben wurde. Die Regelung der Spannung an der Kerrzelle Kz erfolgte durch eine stetig veränderliche Ohmsche Belastung R auf der Primärseite der Transformatoren Tr. Als Spannungsmesser V dienten wieder die früher beschriebenen elektrostatischen Instrumente der Fa. Hartmann & Braun[1]).

3. Die stroboskopische Beobachtung, Vorversuche.

Grundsätzlich konnte die Untersuchung der periodischen Wechsel der Babinetinterferenzen entweder so erfolgen, daß der ganze Vorgang während einer einzelnen Periode in eine Anzahl

[1]) F. Hehlgans, Physik. Zeitschr. a. a. O.

von Teilaufnahmen zerlegt wurde, oder so, daß aus einer beliebigen Anzahl von aufeinanderfolgenden Perioden des Vorganges immer der gleiche kleine Phasenausschnitt herausgeschnitten wurde; durch fortschreitende Verlegung des zur Beobachtung gelangenden Phasenausschnittes auf der periodischen Kurve konnte in diesem Falle die ganze Periode des Vorganges abgetastet werden. Bevor nach der letztgenannten Methode mit einer rotierenden Schlitzscheibe gearbeitet wurde, wurden folgende Vorversuche gemacht.

Der Versuch, durch kinematographische Aufnahmen mit hoher Bildzahl (Zeitdehneraufnahmen) die Wechselvorgänge zu untersuchen, scheiterte an der geringen Intensität des zur Verfügung stehenden Lichtbüschels. Die Lichtintensität reichte auch nicht aus, den durch ein rotierendes Spiegelsystem zerlegten Vorgang photographisch aufzuzeichnen. Deshalb wurde auf die erste der genannten Untersuchungsmethoden, die nur eine Periode des Vorganges erfaßt, verzichtet.

Um aus einer Anzahl von aufeinanderfolgenden Perioden der Wanderung der Babinetinterferenzen immer den gleichen kleinen Phasenabschnitt herausschneiden zu können, wurde bei weiteren Vorversuchen die Eignung der Kerrzelle und der Glimmlampe als optischer Momentverschluß bzw. als kurzzeitiger Lichtgeber untersucht. Bei der Glimmlampe wurde dabei unter Ausnutzung der Spanne zwischen Zünd- und Löschspannung mit Hilfe von bekannten Schaltungen das Aufleuchten auf einen bestimmten kleinen Zeitabschnitt begrenzt. Die Kerrzelle ist als optischer Momentverschluß zuerst von Beams[1]) angewandt worden. Diese beiden Anordnungen, die den Vorteil haben, daß bei ihnen keine umlaufenden Apparate notwendig sind, erwiesen sich gleichfalls als zu lichtschwach.

Es wurde deshalb bei der endgültigen Versuchsanordnung auf die rotierende Schlitzscheibe als periodischen Lichtgeber zurückgegriffen. Wählt man bei dieser die Abmessungen so, daß die Zeit des Vorbeiganges zweier aufeinanderfolgender Schlitze der Periode des beobachteten Vorganges entspricht, und ist die Breite des einzelnen Schlitzes klein gegenüber dem Abstand der Mitten zweier aufeinanderfolgender Schlitze, so beobachtet man immer den gleichen kleinen Ausschnitt aufeinanderfolgender Perioden des Vorganges. Eine derartige Anordnung hat schon Ilberg[2]) für die Untersuchung der Feldverteilung in der Nitrobenzolkerrzelle vorgeschlagen; Dantscher[3]) hat bei ähnlichen Untersuchungen an Chlorbenzol, deren Ergebnisse nach Beginn der hier mitgeteilten Versuche veröffentlicht wurden, den Antriebsmotor der Schlitzscheibe drehbar um seine Achse angeordnet, um den Vorgang in aufeinanderfolgenden Phasenpunkten beobachten zu können. Im Interesse eines stabilen Aufbaues der Versuchsanordnung wurde hier diese einfache und elegante Lösung des Problems der Phaseneinstellung, die auch aus der Fernsehtechnik bekannt ist, nicht verwendet. Statt dessen wurde auf die Welle des Synchronmotors M (Fig. 1) eine in Bogengrade eingeteilte Kreisscheibe gesetzt, die in Verbindung mit einer Marke auf der Schlitzscheibe die Phaseneinstellung gestattete.

Der Synchronmotor M hatte 1500 U/min. bei Betrieb mit 50 ~ Wechselstrom. Der Durchmesser der Schlitzscheibe betrug 36,0 cm. Diagonal standen sich auf ihr zwei gleiche Schlitze von 3,0 cm Ausdehnung in radialer Richtung, bei 0,2 cm Ausdehnung in dazu senkrechter Richtung gegenüber. Die Schlitzscheibe gab demnach 50 Lichtwechsel in der Sekunde. Bei Betrieb der Kerrzelle mit 50 ~ Wechselspannung hatte die Änderung des Gangunterschiedes wegen des quadratischen Zusammenhanges zwischen diesem und der Kerrzellenspannung eine Frequenz von 100 Hz. Jeder Schlitz der umlaufenden Scheibe schnitt also $^1/_{250}$ aus jeder Periode der Spannung und $^1/_{125}$ aus jeder zweiten Periode des Gangunterschiedes heraus.

Um zu prüfen, ob die Benutzung der Schlitzscheibe irgendeinen Einfluß auf die photographische Aufzeichnung der Babinetinterferenzen hatte, wurden mit Gleichspannungen an der Kerrzelle Aufnahmen ohne Schlitzscheibe, bei ruhender Schlitzscheibe und bei rotierender Schlitzscheibe gemacht. Gestalt und Lage der Babinetinterferenzen blieben bei diesen Kontrollversuchen die gleichen, wie vorauszusehen war. Die Schlitzscheibe hatte also keinen Einfluß auf die Art der photographischen Aufzeichnung der Babinetinterferenzen; die notwendigen Belichtungszeiten waren naturgemäß größer bei rotierender als bei ruhender Schlitzscheibe[1]).

III. Bestimmung der Verteilung starker elektrischer Wechselfelder in der Nitrobenzolkerrzelle bei Verwendung von bestgereinigtem Nitrobenzol.

1. Meßgang.

Bei einer wechselstrombelasteten Kerrzelle ist der Momentanwert des Gangunterschiedes φ_{mom}

1) I. W. Beams, Journ. Opt. Soc. Am. **13**, 957, 1926.

2) W. Ilberg, a. a. O. S. 674.

3) J. Dantscher, Ann. d. Phys. (5) **9**, 188, 1931.

1) Während bei ruhender Schlitzscheibe nur Belichtungszeiten von etwa $^1/_2$—1 Sek. notwendig waren, brauchte bei rotierender Schlitzscheibe die gleiche Emulsion Belichtungszeiten bis zu 15 Min. Der große Unterschied erklärt sich aus den Gesetzen der intermittierenden Belichtung photographischer Platten, s. dazu z. B.: J. M. Eder, Ausführliches Handb. der Photographie, Bd. III, 4. Teil, S. 203, Halle 1930.

abhängig von der Amplitude und von der Phase der (sinusförmigen) Kerrzellenspannung; denn nach dem Gesetz von Kerr ist

$$\varphi_{\text{mom}} = K \cdot E_0^2 \sin^2 \omega t = \frac{K \cdot E_0^2}{2} (1 - \cos 2\omega t)$$

Hierbei bedeuten K eine Konstante der Versuchsanordnung, die sich aus der Kerrkonstanten und dem Lichtweg im Kerrkondensator zusammensetzt, und $E_{\text{mom}} = E_0 \cdot \sin \omega t$ den Momentanwert der an der Kerrzelle liegenden Wechselspannung von der Amplitude E_0 und der Kreisfrequenz ω. Bei homogener Feldverteilung in der Nitrobenzolkerrzelle müssen für eine beliebige Spannungsamplitude und Spannungsphase die den Momentanwerten des Gangunterschiedes φ_{mom} entsprechenden Babinetinterferenzstreifen stets parallel zu den Interferenzstreifen bei spannungsloser Kerrzelle und senkrecht zu dem Bilde der Kerrzellenelektroden verlaufen.

Um den Vorgang im Kerrkondensator vollständig zu erfassen, wurden, wie bereits erwähnt, einerseits Versuche bei konstanter Amplitude und veränderlicher Phase der Wechselspannung unternommen. Außerdem wurden bei konstantem Phasenausschnitt Aufnahmen bei wachsender Amplitude der Wechselspannung bis an die Grenze der elektrischen Festigkeit des Mediums unternommen. Hierbei wurde der zur Beobachtung gelangende Phasenausschnitt in die unmittelbare Nachbarschaft der Scheitelspannung verlegt. Endlich wurden bei konstanter Amplitude und Phase der Spannung Aufnahmen bei längeren Belastungsdauern der Kerrzelle gemacht.

Am Anfang und Ende jeder Aufnahmereihe erfolgten Aufnahmen bei elektrisch nicht belasteter Kerrzelle, um die Konstanz der optischen Versuchseinrichtung während des Meßganges nachzuprüfen. Wie bei den früheren Versuchen mit elektrostatischen Feldern[1]) wurde stets als Kontrollmarke das Bild eines dicht vor der Photozelle gespannten Fädchens zusammen mit den Babinetstreifen photographiert.

2. Feldverteilung bei wachsender Scheitelspannung und konstantem Phasenausschnitt.

Ebenso wie beim Betrieb einer Kerrzelle mit einer Gleichspannung müssen sich bei Wechselstrombetrieb Deformierungen der Babinetinterferenzstreifen um so eher zeigen, je höher der Momentanwert der elektrischen Feldstärke ist. Bei Verwendung von bestgereinigtem Nitrobenzol konnten bis zu Momentanwerten der Feldstärke F_{mom} von etwa $1{,}5 \cdot 10^6$ V/cm keine meßbaren Feldinhomogenitäten wahrgenommen werden. Die homogene Feldverteilung wurde dabei durch Prüfung der Parallelverschiebung der Babinetstreifen mittels eines Komparators mit einer Genauigkeit von etwa 3 v. H. sicher gestellt.

Die Lichtbilder a bis l von Fig. 3 geben ein Versuchsbeispiel wieder. Die Aufnahmen a und l erfolgten bei spannungsloser Kerrzelle; bei den

Fig. 3. Babinetinterferenzen bei konstantem Phasenausschnitt und wachsender Amplitude der Wechselspannung.

übrigen Aufnahmen befand sich der zur Beobachtung gelangende Phasenausschnitt in unmittelbarer Nachbarschaft der Scheitelspannung. Die im Scheitelpunkt der Wechselspannung erreichten Feldstärken F_{max} (V/cm) sind in Fig. 3 angegeben.

Infolge der durch die stroboskopische Methode erschwerten Aufnahmebedingungen sind die Lichtbildaufnahmen nicht so gut durchgezeichnet, wie die früher veröffentlichten Aufnahmen bei gleichstrombelasteter Kerrzelle. Das gilt auch für alle folgenden Aufnahmen. Einen grundsätzlichen Mangel bedeutet diese Erscheinung aber nicht, denn sie hinderte nicht die für die hier gestellte Aufgabe allein wichtige Feststellung der Parallelverschiebung der Babinetstreifen.

3. Feldverteilung bei konstanter Wechselspannungsamplitude und veränderlicher Phase.

Versuche mit bestgereinigtem Nitrobenzol, bei denen die Amplitude der Wechselspannung an

1) F. Hehlgans, a. a. O.

der Kerrzelle konstant gehalten und der beobachtete Phasenausschnitt schrittweise geändert wurde, zeigten in allen untersuchten Fällen eine Parallelverschiebung der Babinetstreifen. Die Feldverteilung blieb also im ganzen Verlauf der Periode der angelegten Wechselspannung homogen.

Die Lichtbildaufnahmen a bis i von Fig. 4 zeigen das Resultat eines derartigen Versuches, der einen Phasenunterschied der Spannung vom annähernden Betrage $\left|\frac{\pi}{2}\right|$, also einen Phasenunterschied des Gangunterschiedes vom annähernden Betrage $|\pi|$ umfaßte. Die Kontrollaufnahmen a und i wurden wieder ohne elektrische Belastung der Kerrzelle gewonnen. Bei der Aufnahme *h* wurde in unmittelbarer Nachbarschaft der Scheitelspannung beobachtet, wobei die maximale Feldstärke rund $7 \cdot 10^4$ V/cm betrug. Aus den Einstellungen der Schlitzscheibe wurde der bei den Aufnahmen *b* bis *h* zur Beobachtung gelangende Phasenausschnitt und daraus die Momentanfeldstärke (in V/cm) berechnet. Die auf diese Weise ermittelten Momentanwerte der Feldstärke F_{mom}, die wegen der ungenauen Bestimmung der Phaseneinstellung gleichfalls keinen besonderen Anspruch auf Genauigkeit machen können, sind in Fig. 4 angegeben.

Fig. 4. Babinetinterferenzen bei konstanter Wechselspannungsamplitude und veränderlichem Phasenausschnitt.

Die Lichtbildaufnahmen von Fig. 4 zeigen deutlich die Parallelverschiebung der Babinetstreifen und beweisen damit die homogene Feldverteilung in der Nitrobenzolkerrzelle im Verlaufe des beobachteten Gesamtphasenunterschiedes.

4. Feldverteilung bei Dauerbelastung der Kerrzelle.

Bei konstantem Phasenausschnitt und konstanter Wechselspannungsamplitude an der Kerrzelle wurden Lichtbildaufnahmen der Babinetinterferenzen gemacht in Abständen von etwa $^1/_2$ Stunde bei einer gesamten Beanspruchungsdauer der Kerrzellen von etwa 3 Stunden. Bei Verwendung von bestgereinigtem Nitrobenzol konnte in keinem Falle eine Veränderung der Gestalt der Babinetstreifen und damit eine Inhomogenität der Feldverteilung festgestellt werden. Infolge der steigenden Erwärmung des Nitrobenzols wurden mit wachsender Beanspruchungsdauer die absoluten Beträge der Verschiebung der Babinetinterferenzen kleiner, was unmittelbar aus der Temperaturabhängigkeit der Kerrkonstante folgt. Die Erwärmung einer Tonfilmkerrzelle durch die Joulesche Wärme eines Wechselstromes ist wegen der verhältnismäßig großen Kapazität der Zellen sehr viel größer als die Erwärmung durch Beanspruchung mit einer entsprechenden Gleichspannung.

5. Zusammenfassung der Versuchsergebnisse bei Verwendung von bestgereinigtem Nitrobenzol.

Die Versuche mit 50 ~ Wechselspannungen an der Kerrzelle ergaben, daß sich bei Verwendung von bestgereinigtem Nitrobenzol bis zu Momentanwerten der Feldstärke von $1{,}5 \cdot 10^5$ V/cm die Babinetstreifen im Verlaufe der Periode der Wechselspannung parallel zu sich selbst verschieben. Die Feldverteilung bleibt also in dem gekennzeichneten Bereiche homogen, auch bei mehrstündigen Beanspruchungsdauern der Kerrzellen.

Zur Ergänzung dieser Versuchsergebnisse wurden in der in den Abschnitten III, 1 bis III, 4 beschriebenen Weise Versuche unternommen, bei denen der Babinetkompensator aus der Versuchsanordnung entfernt wurde. Die Aufhellung erfolgte im Einklang mit den entsprechenden Untersuchungen der Wanderung der Babinetinterferenzen merklich gleichmäßig, woraus gleichfalls auf eine homogene Feldverteilung geschlossen werden mußte.

IV. Die Verteilung elektrischer Wechselfelder im Kerrkondensator bei Verwendung verunreinigten Nitrobenzols.

1. Vorbemerkung.

Die im vorigen Abschnitt angeführten Versuchsergebnisse zeigten, daß bei Verwendung von bestgereinigtem Nitrobenzol die wechselstrombetriebene Kerrzelle frei von merkbaren Feldinhomogenitäten ist und bestätigten damit die

eingangs besprochenen Versuche von Lohaus und Ilberg, während sie nicht übereinstimmten mit den Ergebnissen von Dillon. Es muß aber daran erinnert werden, daß die genannten Autoren bei ihren Untersuchungen den Reinheitsgrad des Kerrmediums unberücksichtigt ließen,

Fig. 5. Felddeformierungen bei verunreinigtem Nitrobenzol (konstanter Phasenausschnitt, wachsende Amplitude der Wechselspannungen).

so daß zu prüfen übrig blieb, ob durch Verunreinigung des Nitrobenzols die von Dillon beobachteten Feldinhomogenitäten erzeugt werden können, was um so mehr von Wichtigkeit erschien, weil die Ergebnisse von Ilberg und Lohaus nicht eindeutig sind, worauf gleichfalls in der Einleitung hingewiesen wurde.

Wie bei den gleichlaufenden Versuchen mit gleichstrombelasteten Kerrzellen[1]) wurden die notwendigen Verunreinigungen durch elektrische Überlastung der Kerrkondensatoren und durch Stehenlassen der Zellen an freier, feuchter Luft herbeigeführt. Analog den Versuchen des vorigen Abschnittes wurden die Untersuchungen sowohl bei konstanter Wechselspannungsamplitude und veränderlicher Phase als auch bei konstanter Phase und steigender Wechselspannungsamplitude durchgeführt, wobei im zweiten Falle ein Phasenabschnitt in unmittelbarer Nachbarschaft des Spannungsscheitels ausgeschnitten wurde.

1) F. Hehlgans, a. a. O.

2. Feldverteilung bei wachsender Scheitelspannung und konstantem Phasenausschnitt.

Die Lichtbildaufnahmen a bis l von Fig. 5 geben die Ergebnisse einer Versuchsreihe mit einer Kerrzelle wieder, deren Nitrobenzol künstlich verunreinigt war. Die Kontrollaufnahmen a und l wurden bei elektrisch nicht belasteter Kerrzelle gemacht. Bei den Aufnahmen b bis h gelangte ein Phasenausschnitt in unmittelbarer Nachbarschaft des Spannungsscheitels zur Beobachtung. In Fig. 5 sind die zugehörigen maximalen Feldstärken F_{max} angegeben.

Die Aufnahmen von Fig. 5, deren Ergebnis durch eine Reihe von Parallelversuchen bestätigt wurde, zeigen, daß bei verunreinigtem Nitrobenzol ebenso wie bei elektrostatischen Feldern auch bei elektrischen Wechselfeldern Felddeformierungen auftreten, die mit wachsender Feldstärke größer werden.

3. Feldverteilung bei konstanter Scheitelspannung und veränderlichem Phasenausschnitt.

Die Lichtbildaufnahmen a bis e von Fig. 6 geben ein Versuchsbeispiel wieder, bei dem bei konstant gehaltener Wechselspannungsamplitude

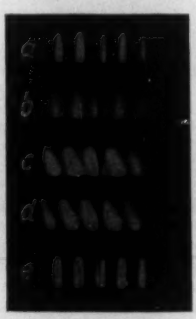


Fig. 6. Felddeformierungen bei verunreinigtem Nitrobenzol (konstante Amplitude, veränderlicher Phasenausschnitt der Wechselspannung).

an einer mit verunreinigtem Nitrobenzol gefüllten Kerrzelle verschiedene Phasenausschnitte zur Beobachtung gelangten. Die Kontrollaufnahme a wurde mit elektrisch unbelasteter Kerrzelle gemacht. Die Aufnahmen b bis e erfolgten bei wechselstrombetriebener Kerrzelle. Die mittlere Feldstärke im Kerrkondensator im Augenblick des Durchganges der Spannung durch ihren

Scheitelpunkt betrug rund $5{,}1 \cdot 10^4$ V/cm. Die Aufnahme b wurde bei stillstehender Schlitzscheibe gemacht, die photographische Platte integrierte also dabei über ganze Perioden des Wechselvorganges. Bei der Aufnahme c befand sich der zur Beobachtung gelangende Phasenausschnitt in unmittelbarer Nachbarschaft des Durchganges der Wechselspannung ($E_0 \cdot \sin \omega t$) durch ihren Scheitelpunkt ($\sin \omega t = 1$), bei der Aufnahme d hatte $\sin \omega t$ näherungsweise den Betrag 0,7, die Aufnahme e endlich wurde in der unmittelbaren Nachbarschaft des Durchganges der Wechselspannung durch den Wert Null gemacht ($\sin \omega t = 0$).

Zunächst zeigen die Lichtbildaufnahmen c bis e von Fig. 6 (in umgekehrter Reihenfolge betrachtet), daß bei verunreinigtem Nitrobenzol die Felddeformierungen im Verlaufe einer einzelnen Periode des Wechselvorganges mit wachsender Momentanfeldstärke größer werden und daß sich die Feldverteilung oszillatorisch im Takte der angelegten Wechselspannung ändert. Eine Reihe von gleichartigen Kontrollversuchen bestätigte dieses Ergebnis.

Der Vergleich der Aufnahmen a und e zeigt, daß die Gestalt und die Lage der Babinetstreifen die gleiche ist bei elektrisch unbelasteter Kerrzelle (Aufnahme a) und bei einem Phasenausschnitt im Bereich des Durchganges der Wechselspannung durch den Nullpunkt (Aufnahme e).

Von besonderem Interesse ist die Aufnahme b von Fig. 6, bei der die Photoplatte über ganze Perioden des Wechselvorganges integrierte. Die Aufzeichnungsspuren der Babinetstreifen verlaufen bei dieser Aufnahme merklich parallel zu den Streifenaufzeichnungen der Aufnahme a, so daß man schließen könnte, daß die Feldverteilung im Verlaufe einer Periode homogen bleibt, die Aufnahmen c bis e widerlegen aber diese Auffassung schlagend. Man kann also nicht durch Aufnahmen, bei denen über ganze Perioden integriert wird, auf den Feldverlauf in jeder einzelnen Phase schließen. Bei den eingangs angeführten Versuchen von Lohaus integrierte das Auge des Beobachters über ganze Perioden der wechselnden Gesichtsfeldaufhellung und aus der Gleichförmigkeit des Gesichtseindruckes wurde auf eine homogene Feldverteilung im Kerrkondensator geschlossen. Die gleichlaufenden Versuche mit Babinetinterferenzen, über die hier berichtet wurde, zeigen aber, daß integrierende Beobachtung zu falschen Schlüssen führt. Es wurden zur weiteren Klärung dieser Frage auch noch Versuche unternommen, bei denen der Babinetkompensator aus der Anordnung entfernt und die Gesichtsfeldaufhellung beobachtet wurde. Bei stillstehender Scheibe, wobei also das Auge bzw. die photographische Platte über ganze Perioden integrierte, hellte sich auch bei Verwendung von verunreinigtem Nitrobenzol das Gesichtsfeld gleichmäßig auf und die Lichtbildaufnahmen zeigten eine gleichmäßige Schwärzung. Beim Abtasten des Wechselvorganges in kleineren Phasenabschnitten mit rotierender Schlitzscheibe, zeigte dagegen die Photoplatte ungleichmäßige Schwärzungen in Übereinstimmung mit den oben angegebenen Aufnahmen von Babinetstreifen (visuelle Beobachtungen konnten hierbei wegen der zu geringen Lichtintensität der Anordnung nicht durchgeführt werden).

V. Zusammenfassung.

1. Versuche mit 50 ~ Wechselspannung bei konstanter Spannungsamplitude und veränderlichem Phasenausschnitt sowie bei gleichbleibendem Phasenausschnitt und wachsender Spannungsamplitude ergaben, daß bei Verwendung von bestgereinigtem Nitrobenzol die Feldverteilung in der Nitrobenzolkerrzelle immer homogen war. Gemessen wurde bis zu Momentanwerten der Feldstärke vom Betrage $1{,}5 \cdot 10^5$ V/cm und bei mehrstündigen Belastungsdauern.

2. Gleichlaufende Versuche mit künstlich verunreinigtem Nitrobenzol zeigten, daß hierbei die Feldverteilung inhomogen war. Die Feldinhomogenitäten vergrößerten sich mit steigender Momentanfeldstärke und folgten oszillatorisch dem Verlauf der Wechselspannungen an der Kerrzelle. Integrierende Beobachtung über ganze Perioden des Vorganges ergab eine scheinbare, d. h. nur vorgetäuschte, homogene Feldverteilung.

3. Aus den Versuchsergebnissen folgt, daß nicht nur bei Verwendung von Gleichspannungen zur Ermittlung der Kerrkonstanten u. ä., sondern auch bei Verwendung von Wechselspannungen eine sorgfältige Vorprüfung des Reinheitsgrades und der Feldverteilung im Kerrkondensator zu erfolgen hat, um fehlerhafte Versuchsergebnisse zu vermeiden.

25. Juli 1931.

(Eingegangen 28. August 1931.)

Über die elektrolytische Lösungstension und die notwendige Mitberücksichtigung des Galvanipotentials Metall/Metall in der galvanischen Kette.

Von H. Hammerschmid und E. Lange.

Zusammenfassende Inhaltsübersicht.

Der Begriff der elektrolytischen Lösungstension erfährt wegen des zwischen zwei Metallen bestehenden Galvanipotentials eine schon früher erwähnte, aber in der neueren Literatur nicht immer beachtete Komplikation.

In teilweiser Analogie zum einfacheren Zweiphasensystem: Elektroneutraler Bodenkörper, gesättigte Lösung läßt sich für ein elektrochemisches Zweiphasensystem eine ideale Nullkonzentration ζ und eine ideale Lösungstension P_{id} definieren, bei der das betreffende Galvanipotential $\Delta\varphi = 0$ ist, und die ein Normalmaß für die Energie darstellt, die beim Übergang eines Ions aus der festen Phase in den Bereich der Bindungskräfte des Lösungsmittels auftritt.

Diese Konzentration fällt 1. wegen Anteilnahme von Dipolen am Aufbau der elektrolytischen Doppelschicht nicht mit dem Nullpunkt der potentialbestimmenden Ionenadsorption und 2. wegen des Vorhandenseins der Oberflächenpotentiale (χ) der reinen Phasen nicht mit dem Nullpunkt des zugehörigen Voltapotentials $\Delta\psi$ zusammen. Umgekehrt bieten diese beiden letzteren, wenigstens im Prinzip experimentell zugänglichen Nullpunkte keine Möglichkeit zur Bestimmung der obigen idealen Nullkonzentrationen ζ oder Lösungstensionen P_{id}. Ferner würden zwei solche, zu einer galvanischen Kette kombinierte ideale „Nullelektroden" nichts über die zugehörige EMK und damit über den Sinn des freiwilligen Reaktionsverlaufes besagen.

Die in der Literatur zahlenmäßig angegebenen realen Nullkonzentrationen Z und realen Lösungstensionen P besagen nichts über den absoluten oder relativen Wert des Galvanipotentials einer einzelnen Elektrode, auch nichts über die obenerwähnte normale Ionen-Übergangsenergie, sondern nur etwas über die EMK bestimmter galvanischer Ketten. Z. B. ist bei einer Kombination zweier realer Nullelektroden das (bei einer solchen von zwei idealen Nullelektroden nicht bestehende) Kennzeichen $EMK = 0$ erfüllt.

Zur Vermeidung von Fehlschlüssen sollte in der Elektrochemie das Galvanipotential Metall/Metall nicht, wie oft geschehen, vernachlässigt werden.

Seitdem man auf Grund der klassischen Arbeiten von W. Nernst über die Thermodynamik der galvanischen Kette und zugleich über die Phasengrenzpotentiale einer einfachen Elektrode in formaler Hinsicht Bescheid weiß, spielt das Ziel, das unterschiedliche elektrochemische Verhalten hauptsächlich der Metalle ihren Salzlösungen gegenüber, insbesondere das verschieden starke Übergangsbestreben von Ionen anschaulich zu charakterisieren, eine wichtige Rolle. Bekanntlich pflegt man hierfür den Begriff der elektrolytischen Lösungstension zu verwenden. Da nach den heutigen Kenntnissen die Verhältnisse z. B. wegen der sichergestellten Existenz von Potentialdifferenzen zwischen zwei aneinander grenzenden Metallen, ferner bei Beachtung der elektrischen Struktur der freien Phasenoberflächen (χ-Potentiale)[1]) sowie schließlich angesichts der Beteiligung von Dipolen am Aufbau der Doppelschicht zwischen 2 Phasen etwas komplizierter liegen, als es bisweilen in der Literatur beachtet wird, erscheint es angebracht, den Begriff der elektrolytischen Lösungstension einer genaueren Betrachtung zu unterziehen. Zu diesem Zweck möge im folgenden zunächst kurz auf die qualitativen ursprünglichen Gesichtspunkte eingegangen und dann die aufgeworfene Frage in verschiedener Hinsicht erörtert werden.

I. Die ideale Lösungstension einer einfachen Elektrode.

Den Ausgangspunkt für den Begriff der elektrolytischen Lösungstension bildet bekanntlich ein einfaches Zweiphasensystem, bei dem sich ein neutraler Stoff i in Gleichgewicht mit seiner gesättigten Lösung befindet. Nimmt man in diesem Falle (Fig. 1) vereinfachend an, I sei die feste Phase konstanter Konzentration, II die Lösung mit der Sättigungskonzentration ${}_{II}c_i$, dann lautet die Gleichgewichtsbedingung[2])

$$ {}_{I}\mu_i = {}_{II}\mu_i = {}_{II}\boldsymbol{\mu}_i + RT \ln {}_{II}c_i. \qquad (1) $$

Da ${}_{II}\boldsymbol{\mu}_i$ das Normalmaß für die Bindungskräfte des gelösten Teilchens i an die Phase II, also für die normale Solvatationsenergie darstellt, ist die Sättigungskonzentration ${}_{II}c_i$ nach

$$ RT \ln {}_{II}c_i = {}_{I}\mu_i - {}_{II}\boldsymbol{\mu}_i \qquad (2) $$

ein nur von der Phase I und dem Lösungsmittel II abhängiges Maß für die normale Übergangsenergie ${}_{I}\mu_i - {}_{II}\boldsymbol{\mu}_i$. Man pflegt den zugehörigen osmotischen Druck

$$ P_{id} = {}_{II}c_i \cdot \dot{p}_{c=1} = {}_{II}c_i \cdot 22{,}4 \cdot RT \qquad (3) $$

als Lösungstension zu bezeichnen, der ein in Atmosphären ausgedrücktes, konzentrationsunabhängiges Normalmaß für die erwähnte Übergangsenergie darstellt.

Dieses Bild bewährt sich bekanntlich insofern, als beim Zusammenbringen dieses festen Bodenkörpers I mit einer unter- oder übersättigten Lösung II, je nachdem also der konstante Lösungsdruck P_{id} der festen Phase größer oder kleiner ist als der mit ${}_{II}c_i$ variable osmotische

1) Bezüglich der im folgenden verwendeten Begriffe und Beziehungen sei verwiesen auf E. Lange und K. P. Miscenko, Zeitschr. f. physik. Chem. A, **149**, 1, 1930.

2) Im folgenden sollen der Einfachheit halber stets ideal verdünnte Lösungen und bei Ionen stets die Wertigkeit 1 angenommen werden.

Druck der Lösung, ein mit einer Konzentrationsänderung der Lösung verbundener Auflösungs- bzw. Abscheidungsvorgang einsetzt, bis sich schließlich dadurch der osmotische Druck dem Lösungsdruck angeglichen hat. (Diese Endlösung dürfte sich zugleich dadurch auszeichnen, daß hier die Adsorption Γ im Sinne der Gibbsschen Adsorptionsisotherme $= 0$ ist, d. h. daß bei der Vergrößerung der Grenzfläche um 1 cm², beim Eintauchen von festem Bodenkörper in die gesättigte Lösung, keine Konzentrationsänderung des elektroneutralen Stoffes eintritt.)

Zum Teil ähnlich, zum Teil aber auch verschieden hiervon liegen die Verhältnisse in einem elektrochemischen Zweiphasensystem, in einer einfachen Elektrode, bestehend etwa aus einem festen Metall I (z. B. Ag) und einer Metallsalzlösung II (z. B. $AgNO_3$ in H_2O) (Fig. 2). Werden diese beiden ursprünglich getrennt und am einfachsten elektroneutral ($_I\psi = {}_{II}\psi = 0$) angenommenen Phasen miteinander in Berührung gebracht, so findet wegen der im allgemeinen zunächst vorhandenen endlichen Übergangstendenz $\Delta\eta = {}_I\eta_i - {}_{II}\eta_i$ ebenfalls ein Übergang der betreffenden Ionenart i (hier Ag-Ion) aus einer Phase in die andere statt. Hierbei kann zwar prinzipiell, ähnlich wie im obigen elektroneutralen Fall, ebenfalls eine gewisse Konzentrationsänderung in Phase II und daher eine Änderung von

$$ {}_{II}\mu_i = {}_{II}\boldsymbol{\mu}_i + RT \ln {}_{II}c_i ; $$

also auch von

$$ {}_{II}\eta_i = {}_{II}\mu_i + F \cdot ({}_{II}\chi + {}_{II}\psi) $$

und von

$$ \Delta\eta_i = {}_I\eta_i - {}_{II}\eta_i $$

eintreten[1]); weitaus größer und beim Vorhandensein von nur einer potentialbestimmenden Ionenart praktisch allein ausschlaggebend für das Verschwinden von $\Delta\eta_i$ ist jedoch der rein elektrische Einfluß dieses Ionenüberganges auf die Phasen I und II, gemessen an der Änderung von ${}_I\psi - {}_{II}\psi$. Schon bei einem sehr geringen Ionenübergang wird das thermodynamische Gleichgewicht

$$ {}_I\eta_i = {}_I\mu_i + F \cdot {}_I\varphi = {}_{II}\eta_i = {}_{II}\mu_i + F \cdot {}_{II}\varphi \quad (4) $$

erreicht sein, indem sich ein definiertes Galvanipotential $ {}_I\Delta^{II}\varphi = \frac{{}_{II}\mu_i - {}_I\mu_i}{F}$ und ein Voltapotential $ {}_I\Delta^{II}\psi = \frac{{}_{II}\alpha_i - {}_I\alpha_i}{F}$ einstellt. Für eine

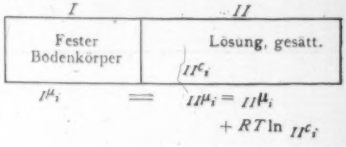


Fig. 1. Elektroneutrales Modell-System.

Lösung mit beliebiger Konzentration ${}_{II}c_i$ wird demnach das konzentrationsunabhängige Normalmaß, die abgegebene chemische Energie ${}_I\mu_i - {}_{II}\boldsymbol{\mu}_i$ beim Übergang eines Ions i aus der einen Phase I in den Bereich der Bindungskräfte des Lösungsmittels II nicht, wie im elektroneutralen Fall, durch $RT \cdot \ln {}_{II}c_i$, sondern durch den komplizierteren Ausdruck

$$ {}_I\mu_i - {}_{II}\boldsymbol{\mu}_i = RT \ln {}_{II}c_i - (\varphi - {}_{II}\varphi) \cdot F \quad (5) $$

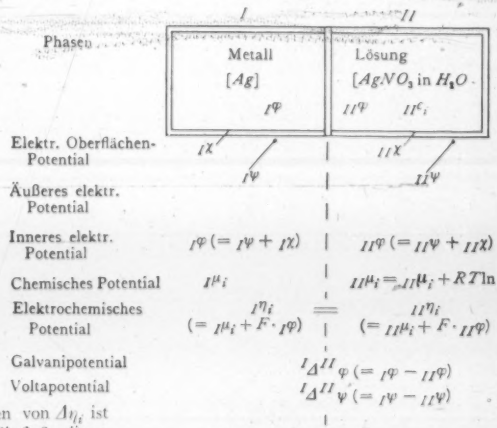


Fig. 2. Elektrochemisches Zweiphasensystem mit einer potentialbestimmenden Ionenart i. (Einfache Elektrode, Schema.)

dargestellt.

Eine sehr zweckmäßige Vereinfachung tritt aber ein, wenn die Konzentration ${}_{II}c_i$ gerade so groß gewählt wird, daß die davon abhängige Größe ${}_I\varphi - {}_{II}\varphi = 0$ ist. Wir wollen diese Konzentration im folgenden als ideale Nullkonzentration ζ, den zugehörigen osmotischen

[1]) Für die Umrechnung von Angaben für χ, ψ, φ in Volt in solche für μ, η, Q^* usw. in cal ist bekanntlich in den Formeln der Umrechnungsfaktor 1 Volt = 23050 cal zu ergänzen, was in den folgenden Formeln nicht besonders zum Ausdruck gebracht ist.

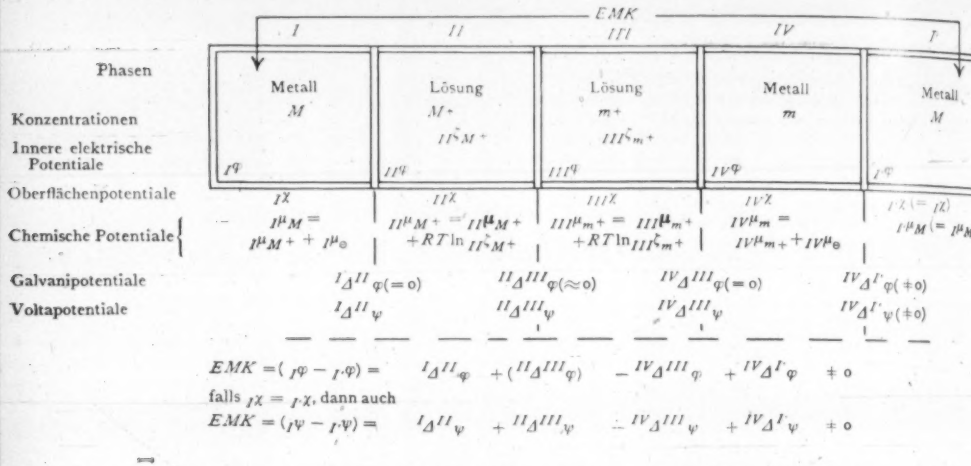


Fig. 3. Galvanische Kette, aus zwei idealen Nullelektroden bestehend.

Druck der Ionen i als ideale Lösungstension P_{id} bezeichnen. In Analogie zu obigem elektroneutralen Fall ist dann das betreffende, konzentrationsunabhängige Normalmaß für die chemische Ionenübergangsenergie der beiden Phasen, ${}_{I}\mu_i - {}_{II}\mu_i$, dargestellt durch ${}_{II}\zeta_i$ nach

$$ {}_{I}\mu_i - {}_{II}\mu_i = RT \ln {}_{II}\zeta_i \qquad (6) $$

bzw. durch P_{id} nach

$$ P_{id} = {}_{II}\zeta_i \cdot 22{,}4 \cdot RT. \qquad (7) $$

Da wiederum ${}_{II}\mu_i$ das Normalmaß für die chemischen Bindungskräfte des Ions i an das Lösungsmittel der Phase II, also für die normale Solvatationsenergie darstellt, würde die theoretische und praktische Bedeutung der so definierten Größen ζ_i, P_{id} in einer Beurteilungsmöglichkeit der relativen Größe oder sogar der Absolutwerte dieser Solvatationskräfte liegen, wenn in (6) der andere Summand ${}_{I}\mu_i$ bekannt wäre.

Voraussetzung wäre aber, daß wir ein experimentelles Mittel haben, um die Konzentration ${}_{II}\zeta_i$ aufzufinden, bei der gerade ${}_{I}\Delta_{II}\varphi = 0$ ist. Leider ist kein Weg zur unmittelbaren Bestimmung von $\Delta\varphi = 0$ bekannt. Nun hat man bisweilen in der Literatur angenommen, daß der Nullpunkt der potentialbestimmenden Ionenadsorption oder der des Voltapotentials $\Delta\psi$, die beide wenigstens im Prinzip experimentell zugänglich sind, mit dem Nullpunkt von $\Delta\varphi$ zusammenfällt; und die beiden ersten Konzentrationen hat man als die idealen Nullkonzentrationen ${}_{II}\zeta_i$ angesehen. Wie an anderer Stelle[1]) zusammengestellt ist, dürften aber im allgemeinen diese 3 Nullpunkte nicht zusammenfallen. So würde z. B. bei der Vergrößerung der Berührungsfläche zwischen Metall und einer Lösung von der irgendwie ermittelten idealen Nullkonzentration ζ im allgemeinen eine weitere Adsorption von potentialbestimmenden Ionen, einschließlich der zugehörigen Gegenionen, stattfinden. Bis heute ist also auch kein mittelbarer Weg zur Bestimmung von ζ für $\Delta\varphi = 0$ bekannt[2]).

II. Die ideale Lösungstension und die galvanische Kette.

Eigentümlich ist nun die Bedeutung der idealen Lösungstension P_{id} für die galvanische Kette. Gesetzt den Fall, man wäre irgendwie in der Lage, für verschiedene Elektroden diese idealen Nullkonzentrationen ζ zu ermitteln und man würde nun zwei solcher „idealer Nullelektroden" I/II und IV/III zu einer galvanischen Kette

1) M. Andauer und E. Lange, Zeitschr. f. physik. Chem. A, **156**, 241, 1931. Daselbst frühere Literatur.

2) Bekanntlich besteht auch keine Möglichkeit, die Konzentration ζ für $\Delta\varphi = 0$ aus der experimentell bestimmbaren Konzentration für den Nullwert des elektrokinetischen Potentials (vgl. z. B. E. Lange und W. P. Crane, Zeitschr. f. physik. Chem. (A) **141**, 225, 1929) oder aus dem Nullwert von Schabeffekten zu bestimmen. Vgl. hierzu K. Bennewitz und J. Schulz, Zeitschr. f. physik. Chem. **124**, 115, 1926, E. Lange und R. Berger, Zeitschr. f. Elektrochem. **36**, 980, 1930. K. Bennewitz und I. Bigalke, Zeitschr. f. physik. Chem. (A) **154**, 113, 1931.

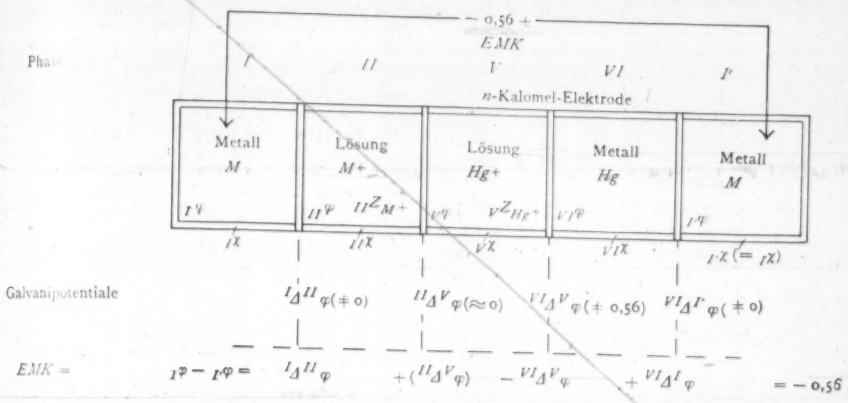


Fig. 4. Galvanische Kette, zur Ermittlung realer Lösungstensionen.

im Sinne von Fig. 3 kombinieren, dann erhielte man für die EMK unter Vernachlässigung des Flüssigkeitspotentials ($^{II}\Delta^{III}\varphi = 0$) allgemein

$$F \cdot E = F \cdot ({}^{I}\Delta^{II}\varphi - {}^{IV}\Delta^{III}\varphi + {}^{IV}\Delta^{V}\varphi) = ({}^{II}\mu_{M^+} - {}^{I}\mu_{M^+}) - ({}^{III}\mu_{m^+} - {}^{IV}\mu_{m^+}) + ({}^{IV}\mu_{\ominus} - {}^{I}\mu_{\ominus}) \quad (8)$$

und wegen

$${}^{I}\mu_{M^+} + {}^{II}\mu_{\ominus} = {}^{I}\mu_{M} \text{ und } {}^{IV}\mu_{m^+} + {}^{IV}\mu_{\ominus} = {}^{IV}\mu_{m}$$

$$F \cdot E = ({}^{II}\mu_{M^+} - {}^{I}\mu_{M}) - ({}^{III}\mu_{m^+} - {}^{IV}\mu_{m}).$$

Hier ist wegen der Voraussetzungen

$$F \cdot {}^{I}\Delta^{II}\varphi = {}^{II}\mu_{M^+} - {}^{I}\mu_{M^+} = 0 \text{ und}$$

$$F \cdot {}^{IV}\Delta^{III}\varphi = {}^{III}\mu_{m^+} - {}^{IV}\mu_{m^+} = 0$$

$$F \cdot E = F \cdot {}^{IV}\Delta^{V}\varphi = {}^{IV}\mu_{\ominus} - {}^{I}\mu_{\ominus}. \quad (9)$$

Mit anderen Worten, selbst bei Kenntnis und Vorgabe der idealen Nullkonzentrationen ${}^{I}z_{M^+}$, ${}^{III}z_{m^+}$ ließe sich für eine solche Kette noch nichts über die EMK und damit auch nichts über die Richtung des freiwilligen Reaktionsverlaufes aussagen, worauf schon von W. Nernst[1]) hingewiesen worden ist. Hierfür ist vielmehr unter diesen Umständen die Differenz ${}^{IV}\mu_{\ominus} - {}^{I}\mu_{\ominus}$ bzw. das dadurch bedingte Galvanipotential ${}^{IV}\Delta^{V}\varphi$ zwischen den beiden Metallen maßgebend, dessen Größe nichts mit den beiden Galvanipotentialen Metall/Elektrolyt zu tun hat, allerdings auch nicht gleich dem meßbaren Voltapotential ${}^{IV}\Delta^{I}\psi$ ist.

Lediglich unter der mehrfach in der elektrochemischen Literatur zu findenden, aber unzutreffenden Annahme, daß man das Galvanipotential zwischen 2 Metallen vernachlässigen

[1]) W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. **4**, 176, 1889.

könne ($^{IV}\Delta^{I}\varphi = 0$), würde sich in obigem Falle die EMK zu Null ergeben, und nur dann könnte man für ein anderes System, wo die wirklichen Konzentrationen ${}^{II}c_{M^+} = {}^{III}c_{m^+}$ gleich sind, sagen, daß sich die Reaktionen in dieser galvanischen Kette unter freiwilligem Stromfluß in der Richtung abspielt, daß sich das Metall mit der größeren idealen Lösungstension auflöst und das Metall mit der kleineren idealen Lösungstension abscheidet.

III. Die reale Lösungstension und die galvanische Kette.

Ganz anders liegen nun aber die Verhältnisse bei den in der Literatur[1]) angegebenen Zahlenwerten für die Lösungstensionen, die wir kurz als reale Nullkonzentration Z bzw. als reale Lösungstension P bezeichnen wollen. Man geht dabei von einer Kette (Fig. 4) aus, deren EMK sich allgemein, wie oben (8) unter Vernachlässigung des Flüssigkeitspotentials, zu

$$F \cdot E = F \cdot ({}^{I}\Delta^{II}\varphi - {}^{VI}\Delta^{V}\varphi + {}^{VI}\Delta^{I}\varphi) = ({}^{II}\mu_{M^+} - {}^{I}\mu_{M^+}) - ({}^{V}\mu_{Hg^+} - {}^{VI}\mu_{Hg^+}) + ({}^{VI}\mu_{\ominus} - {}^{I}\mu_{\ominus}) \quad (10)$$

ergibt. Nun sucht man die Konzentration ${}^{II}c_{M^+}$ auf, bei der gerade die $EMK = -0{,}56$ Volt ist. Unter der — nicht zutreffenden — Annahme $^{VI}\Delta^{I}\varphi = 0$ und unter der weiteren, an anderer Stelle[2]) kritisierten Voraussetzung, daß das

[1]) Vgl. z. B. Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, 5. Aufl. S. 1028.

[2]) Siehe z. B. A. Frumkin, Erg. d. exakt. Naturw. **7**, 271, 1928, ferner O. Koenig und E. Lange, Zeitschr. f. Elektrochem. **35**, 686, 1929.

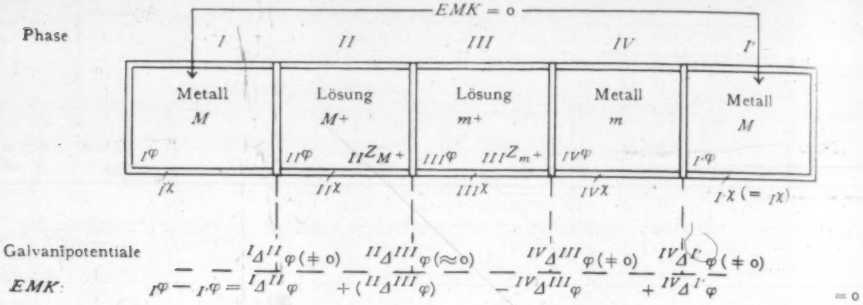


Fig. 5. Galvanische Kette aus zwei realen Nullelektroden.

Galvanipotential der Normalkalomelelektrode (auf Grund kapillarelektrischer Daten) $^{VI}\Delta^{V}\varphi = 0{,}56$ Volt ist, wäre

$$F \cdot (-0{,}56) = F \cdot ({}^{I}\Delta^{II}\varphi - 0{,}56 + 0),$$

also

$$F \cdot {}^{I}\Delta^{II}\varphi = {}^{II}\mu_{M^+} - {}^{I}\mu_{M^+} = 0,$$

demnach auch

$$RT \ln {}^{II}Z_{M^+} = {}^{I}\mu_{M^+} - {}^{II}M^{+} = {}^{I}\mu_i - {}^{II}\mu_i \quad (11)$$

Mit Z bzw. dem zugehörigen osmotischen Druck, der realen Lösungstension $P = Z \cdot 22{,}4\ RT$ glaubte man bisweilen im obigen Sinn das Maß für die normale Ionenübergangsenergie ${}^{I}\mu_i - {}^{II}\mu_i$ erhalten zu haben.

In Wirklichkeit treffen die beiden Annahmen $^{VI}\Delta^{V}\varphi = 0{,}56$ und $^{VI}\Delta^{V}\varphi = 0$ nicht zu; demzufolge ist die tatsächliche Bedeutung der gefundenen Zahlenwerte Z statt durch (11) gekennzeichnet durch die Beziehung

$$\begin{aligned} RT \cdot \ln {}^{II}Z_{M^+} &= ({}^{I}\mu_{M^+} - {}^{II}\mu_{M^+}) \\ &+ ({}^{VI}\mu_{Hg^+} - {}^{VI}\mu_{Hg^+}) - ({}^{VI}\mu_{\ominus} - {}^{I}\mu_{\ominus}) \quad (12a) \\ &+ F \cdot (-0{,}56), \end{aligned}$$

wobei

$${}^{I}\mu_{M^+} + {}^{I}\mu_{\ominus} = {}^{I}\mu_{M} \quad (12b)$$

und

$${}^{VI}\mu_{Hg^+} + {}^{IV}\mu_{\ominus} = {}^{IV}\mu_{Hg}$$

ist.

Z im Sinne von (12a) unterscheidet sich von ζ im Sinne von (6) einmal um einen konstanten Betrag $({}^{VI}\mu_{Hg^+} - {}^{VI}\mu_{Hg} - 0{,}56 \cdot F)$ und zum anderen um eine von Elektrode zu Elektrode verschiedene Größe ${}^{I}\mu_{\ominus}$. Demzufolge ist das durch Z festgelegte Galvanipotential ${}^{I}\Delta^{II}\varphi$ der betreffenden Einzelelektrode nicht gleich Null; es weist nicht einmal einen konstanten, vielmehr einen je nach der Elektrode verschiedenen unbekannten Betrag

$$\begin{aligned} {}^{I}\Delta^{II}\varphi &= -0{,}56 + {}^{VI}\Delta^{V}\varphi - {}^{VI}\Delta^{I'}\varphi \quad (13) \\ &= \frac{1}{F}\left({}^{VI}\mu_{Hg^+} - {}^{VI}\mu_{Hg} - {}^{I}\mu_{\ominus} - 0{,}56 \cdot F \right) \end{aligned}$$

auf. Den so tatsächlich ermittelten realen Nullkonzentrationen Z bzw. realen Lösungstensionen P kommt daher weder die auf die Einzelelektrode bezogene ursprüngliche Bedeutung einer idealen Nullkonzentration ζ bzw. einer idealen elektrolytischen Lösungstension P_{id}, noch die eines Normalmaßes der Ionenübergangsenergie ${}^{I}\mu_i - {}^{II}\mu_i$ im Sinne von (6) zu.

Man kann zwar wegen (12b) die Formel 12(a) auch schreiben

$$\begin{aligned} RT \ln Z &= ({}^{I}\mu_{M} - {}^{II}\mu_{M^+}) \\ &- ({}^{VI}\mu_{Hg^+} - {}^{VI}\mu_{Hg}) - 0{,}56 \cdot F \quad (14) \end{aligned}$$

und somit Z, abgesehen von einer von der jeweiligen Elektrode unabhängigen additiven Größe $(-{}^{VI}\mu_{Hg^+} + {}^{VI}\mu_{Hg} + 0{,}56 \cdot F)$[1]), als ein Maß für die die betreffende Elektrode charakterisierende Größe $({}^{I}\mu_{M} - {}^{II}\mu_{M^+})$ ansehen; aber diese Differenz hat nicht die physikalische Bedeutung einer normalen chemischen Energie $({}^{I}\mu_{M^+} - {}^{II}\mu_{M^+})$.

1) Um bei Charakterisierung der EMK galvanischer Ketten die in den realen Lösungstensionen P enthaltene additive Unsicherheit des Wertes $\Delta\varphi = 0{,}56$ Volt zu umgehen, wurde bekanntlich auf Vorschlag von Nernst (Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 253, 1900) die Normalwasserstoffelektrode als Bezugselektrode eingeführt, wobei die EMK dieser Ketten definitionsmäßig mit E_h bezeichnet wird. Auch die Belege für E_h stellen aber wegen der nicht zu vernachlässigenden, individuellen Galvanipotentiale $\Delta\varphi$ zwischen den betreffenden Metallen und Pt, H_2 nicht einmal relative Werte für die Galvanipotentiale $\Delta\varphi$ der betreffenden Elektroden oder für die zugehörigen normalen chemischen Ionenübergangsenergien dar, so daß die Reihe der idealen Lösungstensionen P_{id} bis heute noch unbekannt ist.

die beim reversiblen Übergang eines Ions M^+ aus der einen Phase I in die andere II abgegeben wird und die mit dem zugehörigen Galvanipotential ${}^{I}\Delta^{II}\varphi$ zusammenhängen würde.

Die oben gebrauchte Bezeichnung „reale Nullkonzentration" Z bzw. „reale elektrolytische Lösungstension P" erscheint nur im übertragenen Sinne als gerechtfertigt, und zwar insofern, als Z, P eine Eigentümlichkeit besitzen, die den idealen Werten ζ bzw. P_{id} bisweilen zugeschrieben worden ist, die diesen aber nicht zukommt. Kombiniert man nämlich zwei [illegible] Nullelektroden zu einer Kette

Überreicht vom Verfasser.

Sonderdruck
aus „Physikalische Zeitschrift" 32. Jahrg. 1931,
Heft 23, S. 958—964.
Verlag von S. Hirzel, Leipzig C 1.
Printed in Germany.

Druckfehlerberichtigung:

In der Arbeit von H. Hammerschmid und B. Lange, „Über die elektrolytische Lösungstension und die notwendige Mitberücksichtigung des Galvanipotentials Metall/Metall in der galvanischen Kette", Physik. Zeitschr. **32**, 962, 1931, sind folgende Druckfehler versehentlich im letzten Umbruch nicht korrigiert worden:

Formel (11) soll lauten:

$$RT \ln {}_{II}Z_{M^+} = {}_{I}\mu_{M^+} - {}_{II}\mu_{M^+} = {}_{I}\mu_i - {}_{II}\mu_i .$$

Formel (12b) soll lauten:

$${}_{VI}\mu_{Hg^+} + {}_{VI}\mu_{\ominus} = {}_{VI}\mu_{Hg} .$$

beschränkt. So kann man die Tatsache, daß eine aus zwei realen Nullelektroden bestehende Kette tatsächlich im Gleichgewicht ist, auch in der Form ausdrücken, daß Ketten, deren Elektroden in Lösungen gleicher Konzentration, am einfachsten z. B. in 1-normalen Lösung stehen, eine EMK ergeben, deren Richtung und Größe sich aus der Differenz der realen Nullkonzentrationen im voraus angeben läßt; so würde sich bei freiwilligem Stromfluß die Elektrode mit der größeren „realen Lösungstension" auflösen, während an der Elektrode mit der kleineren realen Lösungstension eine metallische Abscheidung erfolgen würde. Zweifellos liegt hierin, trotz der Unzulänglichkeit der Grundvorstellungen, ein gewisser praktischer Nutzen; und dies ist wohl auch ein Grund, warum in einem Teil der elektrochemischen Literatur, auch in Lehrbüchern, die tatsächlichen Komplikationen durch die Galvanipotentiale Metall/Metall gar nicht näher berücksichtigt werden.

Sobald aber Aussagen über einzelne Phasengrenzpotentiale getroffen werden, ist es nicht verwunderlich, daß auf Grund dieser unzulänglichen Vorstellung Schwierigkeiten entstehen können oder gar falsche Schlußfolgerungen [illegible]ogen werden. So ist z. B. bei Aussagen über die [illegible] „absoluten Potentiale" ($\Delta\varphi$) von Einzelelek[illegible]len nicht immer beachtet worden, daß, selbst [illegible]n das Galvanipotential der Hg-Tropfelektrode [illegible]r der Kapillarelektrode im Maximum der Elek[illegible]apillarkurve gleich Null wäre, damit die einzel[illegible] Galvanipotentiale anderer Metallelektroden, [illegible]B. $Ag/AgNO_3$, gar nicht ermittelt werden [illegible]nten, weil in den zur Auswertung dienenden [illegible]ten die ganz spezifischen unbekannten Gal[illegible]ipotentiale[1]) zwischen Me und Hg auf keine [illegible]se umgangen werden könnten. Darin würde [illegible]t etwa nur eine für alle Einzelelektroden [illegible]ch große, sondern eine ganz spezifische additive [illegible]sicherheit liegen. Ferner dürften z. B. alle [illegible]retischen Versuche, die Erscheinungen der [illegible]rrosion, der Passivität und der Über[illegible]nnung mit sogenannten Lokal-Elementen [illegible]usammenhang zu bringen, in einem wesent[illegible]en Punkte unvollkommen sein, wenn nicht [illegible] endliches Galvanipotential zwischen den be[illegible]fenden beiden, sich berührenden metallischen [illegible]sen in Betracht gezogen wird.

Auch bei der Beurteilung des sog. [illegible]tzes der elektromotorischen Kraft einer gal[illegible]ischen Kette" hat man nicht immer beachtet, [illegible] auch das aus einem Metall in das andere [illegible]rgehende Elektron eine Änderung seines che[illegible]schen Potentials erfährt, genau wie das Ag-Ion, [illegible] aus der Lösung in den metallischen Verband [illegible]rgeht. Der Unterschied liegt hier nur darin, [illegible] an der Grenze Metall/Metall die den Ladungs[illegible]ertritt vermittelnden Elektronen zugleich den gesamten Ladungstransport im Innern der beiden Metallphasen vermitteln, während an anderen „elektrochemischen" Phasengrenzen Stromübergang und Ladungstransport im Phaseninneren wenigstens z. T. durch verschiedene Arten von Ladungsträgern besorgt werden, so daß es nur

1) Aus dem größenordnungsmäßig 1 Volt betragenden Voltapotential $\Delta\psi$ zwischen zwei Metallen kann das hier gebrauchte Galvanipotential nicht entnommen werden, da sich beide nach der Beziehung ${}^{I}\Delta^{II}\varphi = {}^{I}\Delta^{II}\psi + {}_{I}\chi - {}_{II}\chi$ um die Differenz der beiden Oberflächenpotentiale χ unterscheiden.

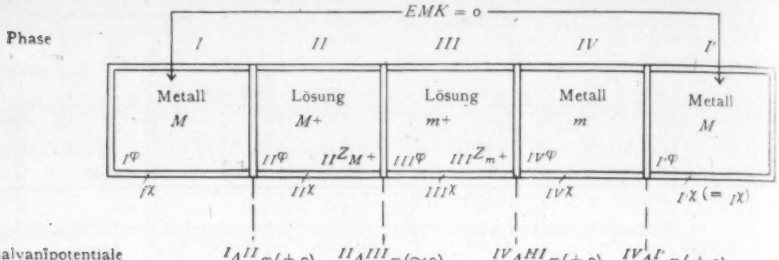


Fig. 5. Galvanische

Galvanipotential der Normalkalomelelektrode Grund kapillarelektrischer Daten) $^{VI}\Delta V_{\varphi}$ 0,56 Volt ist, wäre

$$F \cdot (-0{,}56) = F \cdot ({}^{I}\Delta^{II}\varphi - 0{,}56 + 0),$$

also

$$F \cdot {}^{I}\Delta^{II}\varphi = {}^{II}\mu_{M^+} - {}^{I}\mu_{M^+} = 0,$$

demnach auch

$$RT \ln {}^{II}Z_{M^+} = {}^{I}\mu_{M^+} - {}^{II}\mu_{M^+} = {}^{I}\mu_{i} - {}^{I}$$

Mit Z bzw. dem zugehörigen osmotischen Dru der realen Lösungstension $P = Z \cdot 22{,}4$ glaubte man bisweilen im obigen Sinn das M für die normale Ionenübergangsenergie ${}^{I}\mu_{i} -$ erhalten zu haben.

In Wirklichkeit treffen die beiden nahmen ${}^{VI}\Delta V_{\varphi} = 0{,}56$ und ${}^{VI}\Delta V_{\varphi} = 0$ nicht demzufolge ist die tatsächliche Bedeutung gefundenen Zahlenwerte Z statt durch (11) kennzeichnet durch die Beziehung

$$RT \cdot \ln {}^{II}Z_{M^+} = ({}^{I}\mu_{M^+} - {}^{II}\mu_{M^+}) + ({}^{V}\mu_{Hg^+} - {}^{VI}\mu_{Hg^+}) - ({}^{VI}\mu_{\ominus} - {}^{I}\mu_{\ominus}) \quad (12a) + F \cdot (-0{,}56),$$

wobei

$${}^{I}\mu_{M^+} + {}^{I}\mu_{\ominus} = {}^{I}\mu_{M} \quad (12b)$$

und

$${}^{VI}\mu_{Hg^+} + {}^{IV}\mu_{\ominus} = {}^{IV}\mu_{Hg}$$

ist.

Z im Sinne von (12a) unterscheidet sich von ζ im Sinne von (6) einmal um einen konstanten Betrag $({}^{V}\mu_{Hg^+} - {}^{VI}\mu_{Hg^+} - 0{,}56 \cdot F)$ und zum anderen um eine von Elektrode zu Elektrode verschiedene Größe ${}^{I}\mu_{\ominus}$. Demzufolge ist das durch Z festgelegte Galvanipotential ${}^{I}\Delta^{II}\varphi$ der betreffenden Einzelelektrode nicht gleich Null; es weist nicht einmal einen konstanten, vielmehr einen je nach

nischen Ketten die den realen Lösungstensionen enthaltene additive Unsicherheit des Wertes $I\varphi$ – 0,56 Volt zu umgehen, wurde bekanntlich auf Vorschlag von Nernst (Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 253, 1900) die Normalwasserstoffelektrode als Bezugselektrode eingeführt, wobei die EMK dieser Ketten definitionsmäßig mit E_h bezeichnet wird. Auch die Beträge für E_h stellen aber wegen der nicht zu vermeidenden, individuellen Galvanipotentiale $I\varphi$ zwischen den betreffenden Metallen und Pt, H_2 nicht einmal relative Werte für die Galvanipotentiale $I\varphi$ der betreffenden Elektroden oder für die zugehörigen normalen chemischen Ionenübergangsenergien dar, so daß die Reihe der idealen Lösungstensionen P_{id} bis heute noch unbekannt ist.

die beim reversiblen Übergang eines Ions M^+ aus der einen Phase I in die andere II abgegeben wird und die mit dem zugehörigen Galvanipotential ${}^{I}\Delta^{II}\varphi$ zusammenhängen würde.

Die oben gebrauchte Bezeichnung „reale Nullkonzentration" Z bzw. „reale elektrolytische Lösungstension" P erscheint nur im übertragenen Sinne als gerechtfertigt, und zwar insofern, als Z, P eine Eigentümlichkeit besitzen, die den idealen Werten ζ bzw. P_{id} bisweilen zugeschrieben worden ist, die diesen aber nicht zukommt. Kombiniert man nämlich zwei solche reale Nullelektroden zu einer Kette (Fig. 5), so ist deren $EMK = 0$, wie sich ohne weiteres wie folgt ergibt:

$$\begin{aligned} F_{\varepsilon} E &= F \cdot ({}^{I}\Delta^{II}\varphi - {}^{IV}\Delta^{III}\varphi + {}^{IV}\Delta^{I}\varphi) \\ &= ({}_{II}\mu_{M^+} - {}_{I}\mu_{M^+}) - ({}_{III}\mu_{m^+} - {}_{IV}\mu_{m^+}) \\ &+ ({}_{IV}\mu_{\ominus} - {}_{I}\mu_{\ominus}) \qquad (15) \\ &= ({}_{II}\mu_{M^+}^{\circ} + RT \ln {}_{II}Z_{M^+}) - {}_{I}\mu_{M} \\ &- ({}_{III}\mu_{m^+}^{\circ} + RT \ln {}_{III}Z_{m^+}) + {}_{IV}\mu_{m}, \end{aligned}$$

woraus durch Ersatz von $RT \cdot \ln Z$ gemäß (14) für M^+ und m^+ folgt $F \cdot E = 0$.

Es ist also eigentümlicherweise die oben S. 961 erwähnte Folgerung, die man für eine Kette aus zwei idealen Nullelektroden zu Unrecht, nämlich nur unter Vernachlässigung des Galvanipotentials Metall/Metall, ziehen würde, formal dieselbe wie diejenige, die man für eine Kette aus zwei realen Nullelektroden mit Recht ziehen kann, wobei aber die realen Nullelektroden nur unter den genannten Vernachlässigungen gleichbedeutend mit den idealen Nullelektroden sind.

IV. Die häufige fehlerhafte Vernachlässigung des Galvanipotentials Metall/Metall bei elektrochemischen Fragen.

Der obige Sachverhalt, daß man trotz zweimaliger unberechtigter Vernachlässigung des Galvanipotentials Metall/Metall zu einer richtigen Schlußfolgerung gelangt, ist charakteristisch für eine Reihe von elektrochemischen Aussagen, in denen man sich auf die Beurteilung der EMK einer ganzen galvanischen Kette beschränkt. So kann man die Tatsache, daß eine aus zwei realen Nullelektroden bestehende Kette tatsächlich im Gleichgewicht ist, auch in der Form ausdrücken, daß Ketten, deren Elektroden in Lösungen gleicher Konzentration, am einfachsten z. B. in 1-normalen Lösung stehen, eine EMK ergeben, deren Richtung und Größe sich aus der Differenz der realen Nullkonzentrationen im voraus angeben läßt; so würde sich bei freiwilligem Stromfluß die Elektrode mit der größeren „realen Lösungstension" auflösen, während an der Elektrode mit der kleineren realen Lösungstension eine metallische Abscheidung erfolgen würde. Zweifellos liegt hierin, trotz der Unzulänglichkeit der Grundvorstellungen, ein gewisser praktischer Nutzen; und dies ist wohl auch ein Grund, warum in einem Teil der elektrochemischen Literatur, auch in Lehrbüchern, die tatsächlichen Komplikationen durch die Galvanipotentiale Metall/Metall gar nicht näher berücksichtigt werden.

Sobald aber Aussagen über einzelne Phasengrenzpotentiale getroffen werden, ist es nicht verwunderlich, daß auf Grund dieser unzulänglichen Vorstellung Schwierigkeiten entstehen können oder gar falsche Schlußfolgerungen gezogen werden. So ist z. B. bei Aussagen über die sog. „absoluten Potentiale" ($\Delta\varphi$) von Einzelelektroden nicht immer beachtet worden, daß, selbst wenn das Galvanipotential der Hg-Tropfelektrode oder der Kapillarelektrode im Maximum der Elektrokapillarkurve gleich Null wäre, damit die einzelnen Galvanipotentiale anderer Metallelektroden, z. B. $Ag/AgNO_3$, gar nicht ermittelt werden könnten, weil in den zur Auswertung dienenden Ketten die ganz spezifischen unbekannten Galvanipotentiale[1]) zwischen Me und Hg auf keine Weise umgangen werden könnten. Darin würde nicht etwa nur eine für alle Einzelelektroden gleich große, sondern eine ganz spezifische additive Unsicherheit liegen. Ferner dürften z. B. alle theoretischen Versuche, die Erscheinungen der Korrosion, der Passivität und der Überspannung mit sogenannten Lokal-Elementen in Zusammenhang zu bringen, in einem wesentlichen Punkte unvollkommen sein, wenn nicht ein endliches Galvanipotential zwischen den betreffenden beiden, sich berührenden metallischen Phasen in Betracht gezogen wird.

Auch bei der Beurteilung des sog. „Sitzes der elektromotorischen Kraft einer galvanischen Kette" hat man nicht immer beachtet, daß auch das aus einem Metall in das andere übergehende Elektron eine Änderung seines chemischen Potentials erfährt, genau wie das Ag-Ion, das aus der Lösung in den metallischen Verband übergeht. Der Unterschied liegt hier nur darin, daß an der Grenze Metall/Metall die den Ladungsübertritt vermittelnden Elektronen zugleich den gesamten Ladungstransport im Innern der beiden Metallphasen vermitteln, während an anderen „elektrochemischen" Phasengrenzen Stromübergang und Ladungstransport im Phaseninneren wenigstens z. T. durch verschiedene Arten von Ladungsträgern besorgt werden, so daß es nur

1) Aus dem größenordnungsmäßig 1 Volt betragenden Voltapotential $\Delta\psi$ zwischen zwei Metallen kann das hier gebrauchte Galvanipotential nicht entnommen werden, da sich beide nach der Beziehung ${}^{I}\Delta^{II}\varphi = {}^{I}\Delta^{II}\psi + {}^{I}\chi - {}^{II}\chi$ um die Differenz der beiden Oberflächenpotentiale χ unterscheiden.

in den letzteren Fällen zu einer sichtbaren chemischen Umsetzung kommt. Es würde hier zu weit führen, unter diesem Gesichtspunkt die verschiedenen Arten elektrochemischer Zweiphasensysteme zu erörtern.

Einer der unzutreffenden Gründe, warum man glaubte, die Galvanipotentiale Metall/Metall vernachlässigen zu können, geht von der Tatsache aus, daß die unmittelbar meßbaren, oder nach ${}_{III}\Pi_{\ominus} = -F \cdot T \cdot {}_{III}\varepsilon$ aus der Thermokraft ε berechenbaren molaren metallischen Peltierwärmen $\Pi_{\ominus}$ durchschnittlich nur einige 100 cal betragen, im Gegensatz zu den durchschnittlich 10 mal größeren molaren elektrolytischen Peltierwärmen. Die betreffende Überlegung stützte sich auf die unzulässige Übertragung der für die isotherme Expansion eines idealen Gases (oder für die isotherme Verdünnung einer ideal verdünnten Lösung) charakteristischen Konstanz der inneren Energie, die hier zu $Q_{\text{latent}} = -T \cdot \frac{dA}{dT} = -A$ führt, auf die Thermokette (bei der ja ein nichtisothermer Wärmetransport stattfindet), oder auf die einzelne Phasengrenze (an der ja das Elektron aus einem Medium in ein anderes, chemisch davon ganz verschiedenes übergeht). Nach der so unzulässigerweise gewonnenen Beziehung $\Delta\varphi = \frac{\Pi_{\ominus}}{F}$ würde sich größenordnungsmäßig nur etwa 0,01 Volt für $\Delta\varphi$ ergeben.

Der theoretische Ausdruck für die rein metallische molare Peltierwärme, die beim stationären Übertritt von 1 Mol Elektronen aus dem Metall I nach II abgegeben wird, lautet[1])

$${}_{III}\Pi_{\ominus} = F \cdot T \cdot \frac{d^{II}\Delta^{I}\varphi}{dT} + {}_{I}Q^{*}_{\ominus} - {}_{II}Q^{*}_{\ominus}.$$

Hiernach hängt also $\Pi_{\ominus}$ nicht mit dem Absolutwert, sondern höchstens mit dem Temperaturkoeffizienten des Galvanipotentials $\Delta\varphi$ zwischen den beiden Metallen zusammen; außerdem ist hier aber noch mit der Komplikation durch chemische Überführungswärmen $Q^{*}_{\ominus}$ zu rechnen. Wenn auch über deren Größe und Natur heute noch nicht viel Positives gesagt werden kann, so glauben wir doch aus den Beobachtungen entnehmen zu können, daß weder $Q^{*} = 0$ noch ${}_{I}Q^{*}_{\ominus} = -\frac{d\,{}_{I}\mu_{\ominus}}{dT} \cdot T$ sein kann, wie in einer in Vorbereitung befindlichen Arbeit an Hand verschiedener Tatsachen näher dargelegt werden wird. Aus diesen Gründen halten wir es auch nicht für möglich oder mindestens noch nicht für erwiesen, daß man aus den Peltierwärmen auf partielle molare Entropien $s_{\ominus} = -\frac{d\mu_{\ominus}}{dT}$ schließen kann, was auch in neuerer Zeit[1]) versucht worden ist. — In welcher Weise die Peltierwärmen einer galvanischen Kette mit der Gültigkeit der Helmholtz-Gibbsschen Gleichung, die unzutreffenderweise als Beweis für die Möglichkeit der Vernachlässigung von Galvanipotentialen Metall/Metall angesehen wurde, zu vereinbaren ist, ist bei Lange und Monheim, a. a. O. S. 181 erwähnt.

Auf jeden Fall erscheint es wohl vorteilhafter, wenn in der Elektrochemie stets alle Galvanipotentiale, die zusammen die *EMK* einer galvanischen Kette ergeben, insbesondere also auch die zwischen zwei Metallen bestehenden, klar auseinandergehalten und berücksichtigt werden, weil nur dadurch bei theoretischen, aber auch bei manchen praktischen Fragen Sicherheit vor diesbezüglichen Fehlschlüssen besteht.

1) Siehe E. Lange und K. P. Miscenko, Zeitschr. f. physik. Chem. A **149**, 1, 1930; ferner E. Lange und J. Monheim, Zeitschr. f. physik. Chem. A **150**, 177, 1930.

1) B. Bruzs, Zeitschr. f. physik. Chem. A 155, 392, 1931.

München, 6. August 1931, Chemisches Laboratorium der Bayer. Akad. der Wissenschaften, Physik. Chem. Abteilung.

(Eingegangen 11. August 1931.)

BESPRECHUNGEN.

Gustave Ribaud, Traité de Pyrometrie Optique. Bd. V. Mesures sur l'Emission. Vorwort: M. Charles Fabry. 485 S. Paris 1931. Edition de la Revue d'Optique théorique et instrumentale. Geb. frs. 95.—.

Das vorliegende Werk gibt einen zusammenfassenden Überblick über das Gebiet der optischen Pyrometrie, d. h. der Temperaturmeßverfahren, welche auf Strahlungsmessungen basieren. Der Rahmen der Darstellung ist sehr weit gefaßt, sowohl hinsichtlich der physikalischen Grundlagen wie mancher Anwendungen.

Die theoretischen Grundlagen der Methoden werden im allgemeinen entsprechend dem handbuchartigen Charakter des Werkes als fertige Ergebnisse gebracht, ohne daß deren Ableitung mehr als angedeutet wird. Die Darstellung ist, der Tradition französischer Lehrbücher folgend, stets bemerkenswert klar und exakt; trotzdem ist sie durchaus elementar gehalten. Die ebenfalls elementaren Rechnungen (es werden die Grundlagen der Differential-

und Integralrechnung vorausgesetzt) sind auf das unumgänglich Notwendige reduziert und fügen sich organisch dem Ganzen ein.

Das Hauptgewicht liegt auf der experimentell-apparativen Seite der Aufgabe. Neben einer gründlichen Beschreibung und Besprechung charakteristischer Vertreter amerikanischer, deutscher, englischer und französischer Apparatekonstruktionen, ihrer Fehler- und Anwendungsmöglichkeiten, findet sich ein reichhaltiges Zahlen-, Tabellen- und Kurvenmaterial, das durch viele Literaturhinweise unterstützt wird. Besonders wertvoll für den praktisch auf diesem Gebiet Arbeitenden ist die eigene experimentelle Erfahrung des Verfassers, die sich in einer Fülle von Angaben und Bemerkungen dokumentiert.

Wenn etwas an dem Buch zu wünschen übrig läßt, so ist es das Eingehen auf neuere Arbeiten (etwa seit 1928). So vermißt man einiges über die Anwendung von Photozellen in der Pyrometrie. Es ist dies eine Entwicklungsrichtung der Strahlungsmessung, die für die Praxis voraussichtlich große Bedeutung erringen wird. Auch würde man gern etwas über Temperaturmessung in angeregten Gasen, etwa aus der Dopplerbreite der Linien oder aus der Intensitätsverteilung in den Teilbanden erfahren.

Was den Leserkreis dieses Werkes anbetrifft, so sagt Ch. Fabry in seinem Vorwort:

„Indispensable à ceux qui ont à faire des mesures de températures, il sera consulté avec fruit par toutes les personnes qui s'intéressent à la production de la lumière et sera lu avec intérêt par tous les physiciens."

M. Pirani.

Robert Dreyfus, La Téléphonie. 194 S., mit 48 Abb. Paris 1931. Sammlung Armand Colin. Brosch. frs. 10.50, geb. frs. 12.—.

In dem Bande aus einer Sammlung technischer Einzeldarstellungen — in der Art unserer Göschensammlung — wird die Leitungstelephonie, insbesondere der Privatfernsprechbetrieb behandelt. Die beiden Hauptkapitel befassen sich mit dem Freileitungs- und Kabelbau und den Apparaturen; besonders berücksichtigt ist der Selbstanschlußbetrieb. Die elementare und anschauliche Abhandlung ist in erster Linie für denjenigen bestimmt, der diesem Gebiete ferner steht. Wir verfügen über eine Reihe deutscher Abhandlungen auf diesem Gebiete, zumal die automatische Telephonie bei uns besonders gefördert wurde, wie es auch in diesem Buche zum Ausdruck kommt.

O. Werner.

G. Grube, Grundzüge der theoretischen und angewandten Elektrochemie. 495 S., mit 165 Abb. Dresden und Leipzig 1930. Verlag von Th. Steinkopff. Geh. RM 28.—, gebund. RM 30.—.

Der Schwerpunkt dieses Buches, das aus Vorlesungen des Verfassers hervorgegangen ist, liegt in der Darstellung der wichtigsten Vorgänge moderner angewandter Elektrochemie. Diese Vorgänge haben meistens ein chemisches Ziel und es genügt daher, an dieser Stelle der Hinweis, daß Grubes Buch nach Umfang und moderner Einstellung wohl die geeignetste Quelle darstellt, sich rasch über die praktisch wichtigsten elektrochemischen Vorgänge zu unterrichten und an Hand des reichlichen Literaturverzeichnisses auch zu den Originalarbeiten vorzudringen. Die ersten Kapitel enthalten die theoretischen Grundlagen; die Verschmelzung der Begriffe und Ansichten der klassischen Elektrochemie mit dem Inhalt der neueren Ansichten scheint hier nicht in allen Einzelheiten ganz befriedigend gelungen.

Im Ganzen stellt das Buch eine durchaus erfreuliche Erscheinung dar und bietet eine gut gegliederte und handliche Übersicht über den eisernen Bestand von Tatsachen und grundlegenden Theorien der Elektrochemie.

L. Ebert.

A. S. Eddington, Étoiles et Atomes. Traduction J. Rossignol. Gr.-8°. X u. 188 S., mit 13 Fig. Paris 1930. Hermann und Cie. Frs. 35.—.

Diese von Rossignol besorgte wörtliche Übersetzung des englischen Textes unterscheidet sich von der letzten englischen, sowie von der ersten französischen (im Bull. de la Soc. astr. de France), als auch von der vor kurzem erschienenen 2. deutschen Auflage durch Hinzunahme einer vierten Vorlesung: „Die Materie im interstellaren Raume". Dieser Abschnitt ist aus einem Rundfunkvortrag Eddingtons hervorgegangen; in ihm werden auf 27 S. die Verhältnisse des Atoms unter ganz anderen Bedingungen wie in den früheren Kapiteln geschildert. Die Existenz der interstellaren Materie wird nachgewiesen, es folgen Betrachtungen über ihre Verteilung, ihre Dichte und ihre Temperatur und Erörterungen über ihren Einfluß auf die Entwicklung der Sterne. Wenn auch dieses Kapitel von Spekulation nicht ganz frei ist, so bietet es doch gerade für den Astronomen und den Physiker viel Anregung. Auf die drei ersten Vorlesungen brauche ich nicht einzugehen, da sie schon früher in dieser Zeitschrift besprochen worden sind (Jg. 29, S. 914, 1928).

K. Schiller.

K. Schütt, Einführung in die Physik des Fliegens. Gr.-8°. 125 S., mit 87 Abb. und 36 Schauversuchen. Berlin-Charlottenburg 1931. C. J. E. Volkmann. RM 4.—.

Das Büchlein bringt eine schon für Sekundaner verständliche, lebendige Einführung in die Physik des Fliegens an Hand von einer großen Reihe einfacher „Schauversuche" und gleichzeitig vertiefenden theoretischen Hinweisen. Ganz vereinzelte mißverständliche Darstellungen wird man dem Verfasser im Hinblick auf die im übrigen mustergültige populäre Darstellung verzeihen.

R. Hermann.

K. Sutter, Untersuchungen über den Luftwiderstand. Ergebnisse von Versuchen an Eisenbahnzügen in Tunneln. Gr.-8°. VIII u. 71 S., mit 51 Figuren. München und Berlin 1930. R. Oldenbourg. RM 6.—.

Der Vorzug des Modellversuchs ist, daß unter Aufwendung geringer Mittel eine weitgehende Variation der Variablen stattfinden kann. Dies enthebt die technische Forschung jedoch nicht der Aufgabe, die Ergebnisse der Modellversuche an Großausführungen möglichst messend nachzuprüfen. In diesem Sinne sind die Untersuchungen des Verfassers sehr zu begrüßen. Sie bilden eine willkommene Ergänzung zu Göttinger Modellversuchen. Der Verfasser hat in zwei Schweizer Tunnels, dem Albis- und dem Bötzbergtunnel, Druckregistrierungen bei der Durchfahrt von Zügen vorgenommen und außerdem die Zugkraft am Radumfang der Maschine gemessen. Die Ver-

suchsergebnisse bestätigen in mehreren Punkten die Zweckmäßigkeit der Ansätze. Trotzdem erscheinen dem Referenten weitere Versuche geboten, ehe völlig sichere technische Konsequenzen gezogen werden können. L. Schiller.

F. Emde, A. M. Legendres Tafeln der elliptischen Normalintegrale. Stuttgart 1931. Konrad Wittwer. RM 3.50.

Durch photographischen Nachdruck sind hier die Legendreschen Tafeln für die elliptischen Integrale E und F zugänglicher gemacht worden. Zwei Netzfiguren erlauben eine rasche Orientierung über die Funktionswerte; durch zwei weitere perspektivische Figuren sind die Funktionen veranschaulicht. Durch diesen Neudruck hat der Herausgeber in der Tat dem Rechner einen guten Dienst erwiesen.
P. Debye.

Fr. Schilling, Projektive und nichteuklidische Geometrie. I. Bd. Projektive Geometrie in analytischer Behandlung, nebst einem Einblick in die Grundlagen der Geometrie. Gr.-8°. XI u. 212 S., mit 157 Fig. Leipzig u. Berlin 1931. B. G. Teubner. Geb. RM 13.60. II. Bd. Nichteuklidische Geometrie auf der Grundlage der projektiven Geometrie. Gr.-8°. XI u. 216 S., mit 175 Fig. Leipzig u. Berlin 1931. B. G. Teubner. Geb. RM 13.60.

Unter den Einführungen in die nichteuklidische Geometrie kommt die vorliegende für den Physiker mit weitergehenden mathematischen Interessen ganz besonders in Frage. Bezeichnet es der Verf. doch im Vorwort als seine Absicht, „weitesten Kreisen der Mathematiker und Physiker . . . einen möglichst einfachen Zugang zu dieser wunderbaren neuen Welt zu eröffnen, die ja besonders auch . . . die geometrische Grundlage für das Verständnis der Relativitätstheorie bildet.“ Dementsprechend werden spezielle Vorkenntnisse nicht vorausgesetzt und die Darlegungen durch zahlreiche Figuren unterstützt. Mit seiner überaus klaren, sorgfältigen Darstellung hat der Verf. seine Absicht aufs schönste erreicht. Inhalt: I. Bd., 1. Teil: Rekapitulation einfacher Tatsachen der Elementargeometrie. 2. Teil: Einführung projektiver Koordinaten auf Grund der projektiven Axiome (einschl. Stetigkeitsaxiom). Projektive Abbildungen. Projektive Theorie der Kegelschnitte. Abbildungen der projektiven Ebene auf singularitätenfreie Flächen. — II. Bd., 1. Teil: Folgerungen aus den projektiven und den Bewegungsaxiomen. Hinzunahme eines Parallenaxioms. Absoluter Kegelschnitt und Bewegungsgruppe in der euklidischen, elliptischen und hyperbolischen Geometrie. Projektive Einführung von Länge und Winkel. 2. Teil: Weitergehendes (Kreistheorie, Trigonometie, Bogenelement in den nichteuklidischen Geometrien). — Besprechung der Beziehungen zur Physik auch in Einleitung und Schlußbemerkungen. Haupt.

Johannes Kepler in seinen Briefen. Hrsg. von M. Caspar und W. von Dyck. 2 Bde. 8°. XXVIII u. 396 S. XVI u. 348 S., mit 12 Bildern. München 1930. R. Oldenbourg. RM 20.—.

Zur 300. Wiederkehr des Todestages von Joh. Kepler haben Caspar und von Dyck, die sich schon durch die Ausgaben anderer Keplerscher Werke verdient gemacht haben, die Briefe des großen deutschen Gelehrten in einer sorgfältigen Auswahl zusammengestellt. Diese Briefe, die chronologisch geordnet sind, sollen keine Biographie ersetzen, vielmehr sollen sie uns ein eindrucksvolles Bild von dem Geistesleben Keplers, von seinem idealen Sinn und seinem tiefen Gemüt geben. Die Not der schlimmen Zeit, in der Kepler lebte, wird uns nahe gerückt; wir lernen sie um so eher verstehen, weil wir beim Lesen der Briefe ganz unwillkürlich zum Vergleichen mit unseren Tagen angeregt werden. Die deutschen Briefe sind im ursprünglichen Wortlaut abgedruckt, die lateinischen (die meisten davon zum ersten Mal) übersetzt, wobei der dem Verf. eigene Stil mit seinen oft überraschenden Wendungen und seiner eigenartigen Schwere der Gedanken gewahrt ist. Nach den einzelnen Lebensabschnitten sind die Briefe in Gruppen zusammengefaßt und den Gruppen oder auch einzelnen Briefen kurze erläuternde Inhaltsangaben vorausgeschickt. Wo es notwendig schien, sind Äußerungen und Antwortbriefe der Empfänger aufgenommen worden, wodurch der Zusammenhang zwischen den einzelnen Briefen verständlicher wird. Die Herausgeber haben manche Briefe gekürzt und alle längeren wissenschaftlichen Abhandlungen weggelassen. Mancher Leser wird diese Streichungen schmerzlich empfinden, sie bilden vielleicht den einzigen Mangel des Werkes. Aber man kann ihn wohl entschuldigen, denn das Buch wäre sonst zu umfangreich geworden, und an der Schwierigkeit, einen Verleger zu finden, wäre am Ende gar sein Erscheinen gescheitert, mußte doch die rheinische Industrie mit Geldmitteln eintreten, um die Vorbereitungen und die Drucklegung überhaupt zu ermöglichen. Ihr sowohl wie den Herausgebern wollen wir dankbar sein dafür, daß sie uns die Briefe eines unserer größten Geisteshelden so bequem zugänglich gemacht haben. K. Schiller.

Spannungen zwischen den Aufgaben und Zielen des Hochschulunterrichts und des Unterrichts an den höheren Schulen in der Mathematik und in den Naturwissenschaften. (Vorträge aus der 90. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte). IV u. 63 S. Leipzig 1929. B. G. Teubner. RM 2.50.

Das Thema ist in sechs Vorträgen, gehalten von je einem Hochschullehrer und je einem Lehrer an höheren Schulen, zur Behandlung gekommen.

Über Physik sprachen Konen-Bonn für die Hochschulen und Hillers-Hamburg für die höheren Schulen. Beide setzten sich mit den Klagen und Forderungen der einen Institution an die andere auseinander. Um den Schulen den brauchbaren Physiklehrer zu geben, verlangt Konen Vermehrung der Praktika zur Pflege einer verstärkten experimentellen Ausbildung und Vermehrung der Seminare und Übungen, um das Wissen aus der theoretischen Physik auch anwenden zu lernen. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, mehr Assistenten zur Hilfeleistung heranzuziehen. Für die Anfangspraktika wird die Heranziehung geeigneter Assessoren und Studienräte unter entsprechender Entlastung im Hauptamt vorgeschlagen. Dieser Vorschlag beruht auf bereits gesammelten und durchaus günstigen Erfahrungen.

Zu Prüfungsarbeiten sollten mehr experimentelle Aufgaben bevorzugt werden. „Die Kandidaten haben durchweg mehr Freude an einer vernünftig aus-

gewählten experimentellen Arbeit, als an rein literarischen Bearbeitungen, und sie bringen nachher zur Schule die Freude und die Fähigkeit zum Experimentieren mit".

Eben in einer sehr frischen und offenherzigen Sprache gehaltenen Vorträgen ist in Anbetracht ihrer Bedeutung und des weiten Erfahrungskreises, dem sie sämtlich entstammen, weiteste Verbreitung zu wünschen. Dr. Viohl.

L. L. Whyte, Archimedes or the Future of Physics. Kl.-8°. 96 S. London, Kegan Paul, Trench, Trubner & Co. 2/6 sh.

Das Büchlein will der Physik das ganze Reich der toten und lebendigen Natur zuteilen. Der Verf. meint, die modernen physikalischen Theorien, insbesondere auch die Relativitätstheorie, seien unvollkommen, weil die irreversiblen Prozesse nicht in sie eingingen. Diese Prozesse würden einmal die größte Rolle spielen, weil sie berufen seien, die Grenzlinie zwischen Lebendem und Unbelebtem aufzuheben. Licht, Leben und Gedanken seien durch ein noch unbekanntes Gesetz verbunden, das die Physik einmal finden müsse. In dem Büchlein ist auch nicht der leiseste Versuch gemacht, seelisches und geistiges Leben in seiner Eigenart zu sehen. Auch der Physiker, der der Relativitätstheorie nicht in allem zustimmt, wird trotzdem nicht mit dem Verf. gehen.
Aloys Müller.

R. P. Hardie and R. K. Gaye, The Works of Aristotle translated into English. Physica. Gr.-8°. 10/6 sh.

Das mit einer Inhaltsübersicht und einem Index versehene Buch übersetzt die gewöhnlich „Physik" genannten Untersuchungen von Aristoteles, auch das umstrittene 8. Buch περὶ κόσμου. Der Übersetzung sind einige wenige textkritische und dem Verständnis dienende Anmerkungen beigegeben. Soweit einige Stichproben ein Urteil gestatten, ist die Übersetzung gut. Aloys Müller.

H. Bergmann, Der Kampf um das Kausalgesetz in der jüngsten Physik. Gr.-8°. X u. 78 S. Braunschweig 1929. Fr. Vieweg & Sohn. (Sammlung Vieweg, Heft 98) RM 4.50.

B. erörtert zunächst die Kausalität im allgemeinen und erkennt ihr zwei Funktionen in der Erkenntnis zu: 1. die Ermöglichung objektiver Zeitbestimmung, 2. die Ermöglichung der Berechnung der Vergangenheit und Zukunft. Beide Funktionen werden gegen Reichenbach verteidigt. In der folgenden Überlegung zeigt B., daß der heutigen Physik nur eine Auflockerung des strengen Kausalgesetzes in der Wirklichkeit genügt, indem an seine Stelle die Hypothese der Wahrscheinlichkeitsstruktur treten kann, die jene Funktionen übernimmt. Die weitere Einschränkung des Kausalgesetzes, die in der Einführung des Teleologiegedankens liegt, lehnt B. in der nächsten Auseinandersetzung ab, weil dadurch die Physik als Wissenschaft vernichtet würde. Der Fra[illegible] „Kausalität und Willensfreiheit" dient die letzte Überlegung. Nach B. liegt die Möglichkeit der Freiheit nicht in der Auflockerung des Kausalgesetzes, sondern darin, daß die kausale Gesetzlichkeit nur eine Forderung ist, die wir an die physische Natur heranbringen und die dadurch eine künstliche Welt schafft.

Nicht nur in manchen einzelnen Gedanken muß man der Schrift zustimmen (so z. B. in der Kritik Reichenbachs), sondern vor allem auch dem energischen Versuch, die Selbständigkeit des Philosophen in philosophischen Dingen zu wahren. Aber der Hauptgedanke befriedigt nicht. Besonders nicht in zwei Punkten: erstens ist nicht zwischen Kausalität und Gesetzmäßigkeit unterschieden, wodurch die Auflockerung der Kausalität ein anderes Gesicht erhält, und zweitens ist die Welt der Physik gewiß künstlich, aber trotzdem ein Herausholen wirklicher Struktur. Aloys Müller.

J. van Ebbenhorst-Tengbergen und L. E. W. van Albada, Röntgenstereoskopie, ihr Wert und ihre Verwertung. Gr.-8°. 143 S., mit 146 Abbildungen. Berlin 1931. Julius Springer. Geb. RM 19.50.

Das Buch bildet den zweiten Band der von H. H. Berg, Dortmund, und K. Frik, Berlin herausgegebenen „Röntgenkunde in Einzeldarstellungen".

Im ersten Teil werden zunächst die physiologischen und geometrischen Grundlagen der Stereoskopie sehr eingehend erörtert. Im besonderen werden dann die Schwierigkeiten der Betrachtung von Röntgenstereobildern gegenüber der Stereoskopie undurchsichtiger Körper erörtert. Es folgt eine Beschreibung verschiedener Betrachtungsapparate und eine eingehende Darstellung der stereoskopischen Messungsverfahren mit ihren technischen Hilfsmitteln.

In einem zweiten Teil werden speziell die röntgenstereoskopische Aufnahme- und Durchleuchtungstechnik, sowie die besonderen Schwierigkeiten und Grenzen der Röntgenstereoskopie beschrieben.

Diese beiden Teile sind für den Physiker, der sich mit stereoskopischen, insbesondere mit röntgenstereoskopischen Betrachtungsapparaten beschäftigen will, von Interesse und durch die gründliche Darstellung von Wert. Die zahlreichen Abbildungen erleichtern bedeutend das Verständnis für die vielen notwendigen geometrischen Überlegungen.

Der weniger umfangreiche 3. Teil des Buches (er umfaßt nur 12 Seiten) wendet sich lediglich an den medizinischen Diagnostiker und hat für den Physiker kein Interesse. Berthold.

A. Landé, Vorlesungen über Wellenmechanik. Gr.-8°. 132 S., mit 15 Fig. Leipzig 1930. Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H. Kart. RM 9.50.

Während die Zahl der Schriften nicht gering ist, die bemüht sind, dem naturwissenschaftlich interessierten Gebildeten die Errungenschaften der modernen Physik in populärer Weise zurechtzulegen, — wobei es üblich geworden ist, Gedanken breitzutreten und mit einem gewissen philosophischen Nimbus zu umgeben, die sicherlich nur einen provisorischen Charakter haben und in einer künftigen Epoche vertiefteren Eindringens in die letzten Geheimnisse der Materie noch wesentliche Modifikationen durchmachen werden, — ist derjenige viel schlechter dran, der sich über den tatsächlichen Stoff in fachmännischer Weise orientieren will und die wirklichen Leistungen der neuen Disziplin, die ungemein fruchtbare Anwendung des neuen Formalismus auf das ganze Gebiet der Atomphysik in gründlichem Studium kennenlernen möchte.

Für einen solcherweise Interessierten — sei es, daß er später selbst in eigener Arbeit das Gebiet fördern möchte, sei es, daß er, auf Nachbargebieten tätig, den Wunsch hat, eine nicht im Oberflächlichen steckenbleibende Orientierung über den Grundriß der neuen Physik zu erlangen — wird das Landésche Buch ein guter Freund und Führer werden. Das klassische Sommerfeldsche Lehrbuch über den Atombau hatte sein fertiges Gepräge, als der „Wellenmechanische Ergänzungsband" hinzukam und die geänderten Gesichtspunkte der Schrödingerschen Theorie der alten Bohrschen Theorie gegenüberstellte. Dadurch war von Haus aus eine andere Auswahl und Darstellung des Stoffes geboten, als hier, wo von Anfang an das typisch Wellenmechanische im Vordergrund stand und in einer Reihe von Vorlesungen (gehalten an der Staatsuniversität zu Columbus, U.S.A.) die verschiedenartigsten Anwendungen der neuen Prinzipien aufgezeigt werden sollten. Die beiden Bücher machen sich also keineswegs überflüssig, sondern ergänzen sich in glücklicher Weise.

In drei einleitenden Kapiteln wird die dualistische Erscheinungsform Welle-Korpuskel sowohl bei Licht wie bei Materie von verschiedenen Seiten beleuchtet, die quantentheoretische Unschärfe behandelt, das Problem der Strahlung und die neue Art der Statistik dargelegt. Es folgt die Grundlegung der Wellenmechanik nach Schrödinger, im Ausbau der an Hamilton anknüpfenden de Broglieschen Gedankengänge. In den Anwendungen kommen außer den üblichen elementaren Beispielen besonders die Probleme der Chemie ausführlicher zur Sprache, die fundamentale Bedeutung des Pauliprinzips, die London-Heitlersche Theorie der homöopolaren Bindung, der Edelgascharakter von Helium, aus anderen Anwendungsgebieten die Gamowsche Theorie des Potentialberges. Ein besonderes Kapitel behandelt die zeitabhängigen Systeme, die Quantenübergänge, die photoelektrischen und Dispersionsprobleme. Das letzte Kapitel ist der Diracschen Theorie des Elektrons gewidmet, sowie den ersten Ansätzen einer Quantenelektrodynamik.

Daß bei der Darstellung das Mathematische nirgends als Ballast, sondern als letzte und eigentliche Prägung des Gedankens empfunden wird, braucht bei einem so virtuosen Beherrscher der mathematischen Methode nicht erst besonders erwähnt zu werden. Dennoch sei darauf hingewiesen, wie weitgehend es dem Verfasser gelungen ist, das rein Formale zurückzudrängen zugunsten der physikalischen Ideenbildung. Denn gerade hier ist ein Punkt, der dem Lernbegierigen so große Schwierigkeiten macht und für den experimentierenden Physiker oft zur Klippe wird, an der er scheitert, wenn er sich in die neuen theoretischen Spekulationen vertiefen will: hier mathematische Disziplin, hier physikalische Vorstellung. Die Brücke von der einen zur anderen, die enge Kopplung zwischen den beiden zu finden, ist oft ungemein schwierig, auf Grund der Originalarbeiten für den Nichtspezialisten vielfach unmöglich. Nur jemandem, der das Formale vollständig beherrscht, kann es gelingen, das rein Formalistische abzustreifen und die lebendige Idee hinter den Formeln zu sehen und wiederzugeben.

So darf man also die Landéschen Vorlesungen als eine wertvolle Bereicherung der einführenden wellenmechanischen Lehrbuchliteratur ansehen und als ein Werk von spezifischem Gepräge jedem aufs wärmste empfehlen, der aus berufener Hand die letzte Entwicklungsphase exakter naturwissenschaftlicher Forschung in gründlicher Darstellung kennenlernen möchte. Angenehmer Druck, übersichtliche Formelanordnung erhöhen die Brauchbarkeit des Buches.

Lanczos.

Christiaan Huygens, 1629-14. April-1929. Zijn geboortedag, 300 jaar geleden, herdacht. Kl.-8°. 61 S. Amsterdam, H. I. Paris 1929. RM 2.50.

Das Büchlein enthält zunächst die Ansprachen, die bei der Feier des 300jährigen Geburtstages von Huygens in der Universität Leiden gehalten wurden. Nach den Begrüßungen hielt Zeeman die Festrede. Picard, der Vertreter der Académie des sciences de Paris sprach wenige Worte über Huygens. Crommelin führte in die Ausstellung ein. Ein Katalog der Ausstellung, die Instrumente, Bilder, Manuskripte und Bücher umfaßt, und eine Anzahl von Reproduktionen ausgestellter Sachen beschließen den Bericht. Ein deutscher Gelehrter ist nicht aufgetreten.

Aloys Müller.

Berichtigung.

In dem Bericht über „Die radioaktiven Konstanten", Physik. Zeitschr. **32**, 1931, ist auf Seite 571 Zeile 7 von oben aus Versehen über den Gleichungen:

$$P = 299{,}80\, E/2e = 3{,}1426 \cdot 10^{11} E \text{ für } \alpha\text{-Teilchen}$$
$$P = 299{,}80\, E/e = 6{,}2851 \cdot 10^{11} E \text{ für } \beta\text{-Teilchen}$$

als Überschrift: Kinetische Energie in Volt-Elektron (Voltgeschwindigkeit) stehen geblieben.

Die Überschrift soll richtig heißen:

Quotient: (Kinetische Energie dividiert durch Ladung), gemessen in Volt (Voltgeschwindigkeit).

Lies ferner S. 576, 2. Spalte bei $Ms\ Th_1$ 228 statt 288.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Norwegischen Technischen Hochschule in Trondheim Dr. Leif H. Tronstad für anorganische und Ing. Karl Sandved für physiologische Chemie, an der Universität Zürich Dr. M. Schein und Fräulein Dr. H. Stücklen für Physik.

Ernannt: Der Privatdozent für Chemie an der Universität Bonn Dr. Eduard Hertel zum a. o. Professor ebenda, der Abteilungsleiter im Metallforschungslaboratorium der Metallgesellschaft Frankfurt a. M. Dr. G. Welter zum ord. Professor für Chemie und Metallurgie an der Polytechnischen Hochschule Warschau.

In den Ruhestand: Der ord. Professor der Chemie an der Technischen Hochschule Graz Hofrat Dr. Friedrich Emich (unter Verleihung des Großen Ehrenzeichens für Verdienste um die Republik Österreich).

Gestorben: Der Professor für Chemie am Gonville und Caius College in Cambridge M. Pattison Muir, der frühere Professor der analytischen Chemie an der Columbia Universität New York James S. Ch. Wells.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.